

Mittheilung
aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Ueber einige Derivate des 4-Chlorlutidin-
3-carbonsäureesters;

von *A. Michaelis*.

(Eingelaufen am 2. März 1909.)

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester erhielt ich vor einiger Zeit eine basische Verbindung, die sich nach den Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit K. v. Arend¹⁾ und R. Hanisch²⁾ ausführte, als der Aethylester der 4- oder γ -Chlorlutidin-3-carbonsäure oder der 2,6-Dimethyl-4-chlornicotinsäure ergab. Dieser Ester ist in kleinen Mengen schon früher von Collie³⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lutidonmonocarbonsäureester erhalten worden, wird aber nach der angegebenen Synthese sehr viel leichter in grösseren Mengen gewonnen. Er ist zum Aufbau weiterer interessanter organischer Verbindungen sehr geeignet.

Dass der Ester in der That die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, geht einerseits daraus hervor, dass

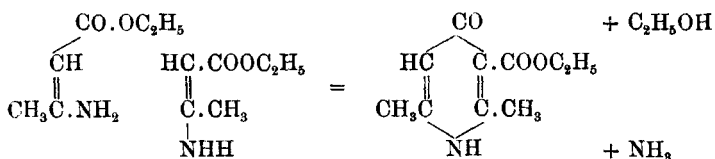
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2283 (1901); **36**, 515 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3156 (1902).

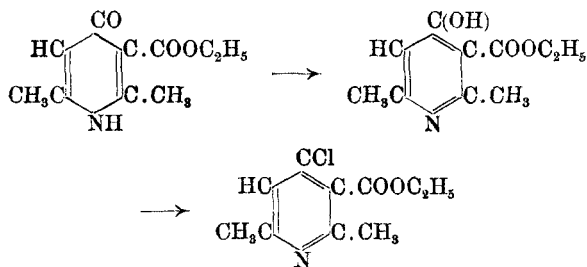
³⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 176 (1891); vergl. diese Annalen **226**, 310 (1884).

er mit der von Collie beschriebenen, oben angeführten Verbindung identisch ist, andererseits aus seinen Spaltungsproducten. R. Hanisch zeigte, dass er bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom Lutidin lieferte und beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in γ -Lutidon überging. Die durch Verseifung daraus dargestellte 4-Chlorlutidincarbonsäure ergab ferner beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure γ -Chlorlutidin.

Der Ester entsteht nach der empirischen Gleichung:
 $2C_6H_{11}NO_2 + POCl_3 = C_{10}H_{12}NO_2Cl + C_2H_5Cl + NH_4Cl + HPO_3$
 und bildet sich in zwei Phasen, so dass unter Austritt von 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. Amidocrotonsäureester Lutidonmonocarbonsäureester entsteht:



und dieser dann unter Ersatz von OH durch Cl den Dimethylchlornicotinsäureester liefert:

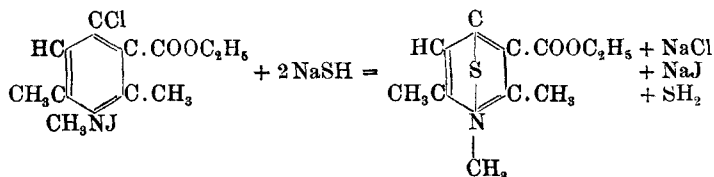


Bewiesen wird diese Bildungsweise dadurch, dass neben dem Ester auch immer der Lutidonmonocarbonsäureester entsteht und dieser durch Phosphorylchlorid glatt in den 4-Chlorlutidincarbonsäureester übergeht.

Die Bildungsweise des Esters beruht also darauf,

dass der Amidocrotonsäureester unter der Einwirkung des Phosphoroxychlorides noch leichter Alkohol und Wasser verliert als beim einfachen Erhitzen, wodurch Collie³⁾ schon früher kleine Mengen Lutidoncarbonsäureester erhielt, dessen Bildung er ebenso ableitet wie oben angegeben ist. Dass dieser Ester in der That Lutidoncarbonsäureester ist, wurde dadurch festgestellt, dass die durch seine Verseifung entstehende Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Lutidon und Kohlensäure zerfiel.

Bei der weiteren Untersuchung des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters haben wir zunächst die p-Stellung des Chloratoms durch Darstellung von Thioderivaten bestätigt. Durch frühere Untersuchungen von Michaelis und Hölken⁴⁾ ist gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf das Jodmethylat des Chlorlutidins beide Halogenatome glatt durch Schwefel ersetzt werden. Dies ist nun auch bei dem Jodmethylat des Dimethylchlornicotinsäureesters der Fall:



Daraus kann man rückwärts auf die γ -Stellung des Chloratoms in dem Ester schliessen.

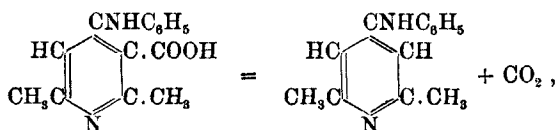
Die erhaltene Thioverbindung ist ein sehr beständiger, schön krystallisirender Körper, aus dem sich auch durch Verseifung die entsprechende, in Wasser schwer lösliche Säure erhalten lässt. Beide Verbindungen verhalten sich ähnlich wie das N-Methyl- γ -thiolutidon, indem sie sich mit Jodalkylen vereinigen und bei der Oxydation Trioxyde liefern.

Durch Einwirkung von Silberoxyd, Natronlauge oder

⁴⁾ Diese Annalen 331, 245 (1904).

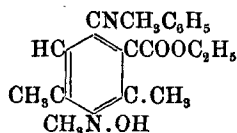
kohlensaurem Natrium auf das Jodmethylat des 4-Chlorlutidincarbonensäureesters konnte kein gut charakterisierter Körper erhalten werden. Es entstand in allen Fällen eine tiefrothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten nur rothe, harzartige Körper hinterliess. Es ist dies auffallend, da das p-Chlorlutidinjodmethylat durch verdünnte Natronlauge glatt in N-Methyl- γ -lutidon übergeht.⁴⁾

Anilin wirkt auf den 4-Chlorlutidincarbonensäureester bei 100° erst nach längerer Zeit, bei höherer Temperatur etwas rascher ein, indem hauptsächlich die Anilinolutidincarbonensäure, nebst einer kleinen Menge des Esters derselben entsteht. Diese Säure spaltet sich beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und das von Conrad und Epstein⁵⁾ beschriebene Phenylamidolutidin



welches auch direct entsteht, wenn man 4-Chlorlutidincarbonensäureester mit Anilin im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt.

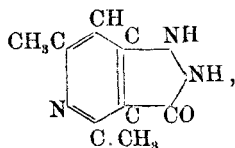
Sehr leicht wirkt Anilin unter Selbsterwärmung auf das Jod- oder Sulfatmethylat des Chlorlutidincarbonensäureesters ein, indem das Chloratom durch den Anilinrest ersetzt wird. Das so entstandene Jodmethylat des Anilinolutidincarbonensäureesters giebt auf Zusatz von Natronlauge zum Theil Jodmethyl ab, indem dieses den Anilinrest methylyrt, so dass auch der Anilinolutidincarbonensäureester selbst neben dem Methylhydroxyd



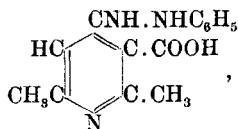
entsteht, wie im experimentellen Theil näher gezeigt wird.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 165 (1887).

Die Untersuchung der Einwirkung von Hydrazinen auf den Chlorlutidincarbonensäureester ist schon von Michaelis und v. Arend⁶⁾ begonnen. Unter Anwendung von Hydrazinhydrat entstand so die ringförmige Verbindung



welche in gelben Tafeln krystallisirt, mit Phenylhydrazin die Säure

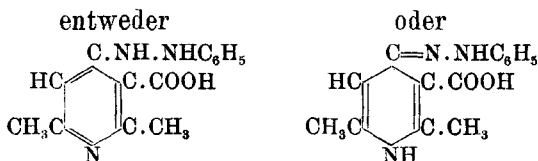


die ebenfalls gelb gefärbt war und beim Erhitzen in das ringförmige Anhydrid überging. Diese Säuren entstehen nicht so wie früher von v. Arend und mir angenommen wurde, dass zuerst die Anhydride, sondern so, dass die Ester gebildet werden, aus denen dann durch Verseifung die Säuren hervorgehen. Es ist dies durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den 4-Chlorlutidincarbonensäureester bewiesen, wodurch sich bei Wasserbadtemperatur reichliche Mengen des schön krystallisirten, fast farblosen Phenylhydrazonlutidincarbonensäureesters bilden. Von diesen Estern ist namentlich der der *o*-Tolylhydrazonlutidincarbonensäure sehr beständig.

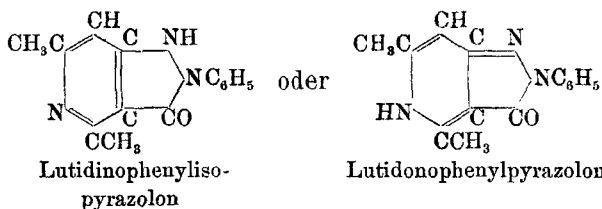
Man kann sowohl die so erhaltenen offenen als auch cyclischen Verbindungen entweder als Lutidino- oder als Lutidonoderivate betrachten. Im ersten Fall würden Hydrazid-, im letzten Hydrazonverbindungen vorliegen. Bei den cyclischen Körpern würde der Fünfring entweder ein Isopyrazolon oder ein normales Pyrazolon sein.

Die Constitution der Phenylhydrazinlutidincarbonensäure ist also

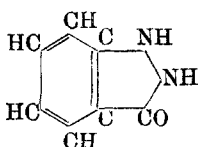
⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 515 (1903).



und die des Anhydrides derselben



Diese letztere Auffassung ist namentlich hinsichtlich der Farbe aller dieser Körper am wahrscheinlichsten. Das Hydrazinbenzoesäureanhydrid, dem sicher die Formel eines Benzoisopyrazolons



zukommt, ist farblos, es würde also nicht einzusehen sein, weshalb das Anhydrid der Hydrazinlutidincarbon-säure als Lutidinoisopyrazolon gefärbt sein sollte. Hydrazone dagegen und namentlich auch Körper mit chinoïder Bindung sind häufig gefärbt, so dass die gelbe Farbe der genannten Verbindung als Anhydrid des Hydrazons der Lutidoncarbonsäure nicht auffallen kann.⁷⁾

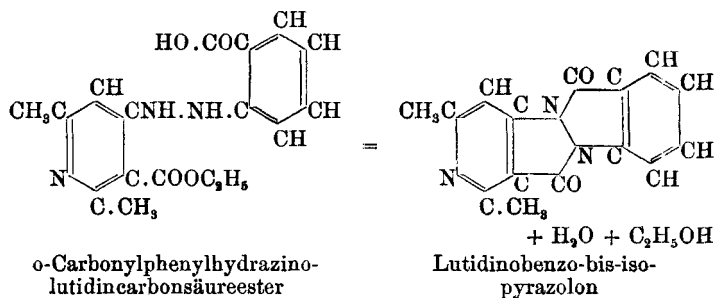
Von diesen Hydrazonlutidoncarbonsäuren haben wir noch die p-Tolyl-, o-Tolyl- und β -Naphtylverbindung dargestellt, die äusserlich einander sehr ähnlich sind. Die Neigung derselben Anhydride zu bilden, ist sehr von der

⁷⁾ Neuerdings ist direct aus Lutidon und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Phenylhydrazon des Lutidons dargestellt, aber leider nicht angegeben, ob dasselbe weiss oder gefärbt (eventuell hellgelb) ist. Journ. prakt. Chem. (2) 64, 496 (1901).

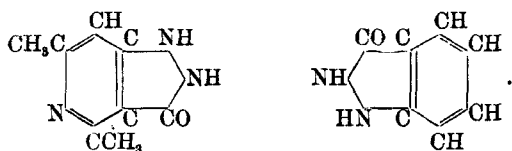
Natur des Aryls abhängig. Die Phenylhydrazonlutidincarbonsäure bildet, wie gesagt, ein solches Anhydrid beim Erhitzen auf 140° , aber dasselbe geht schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht wieder in die Säure über. Die p-Tolyl- und β -Naphtylverbindung bilden überhaupt keine Anhydride, während die o-Tolylhydrazonlutidincarbonsäure schon beim Abscheiden aus ihren Salzen durch Kohlensäure in das sehr beständige Anhydrid übergeht.

Wenn diese Säuren im Folgenden als Hydrazonlutidincarbonsäuren bezeichnet werden, so ist doch hervorzuheben, dass sie auch als Hydrazidlutidincarbon-säuren reagiren, indem sie durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid in Chlorindazole übergehen und ihre Ester durch Quecksilberoxyd in die entsprechende Azoverbindung übergeführt werden. Der so erhaltene Benzolazolutidin-carbonsäureester bildet intensiv rothgefärbte Nadeln und ist sowohl beim Erhitzen als gegen wässrige Alkalien sehr beständig.

Zu denjenigen Hydrazinderivaten, die fast immer in der Hydrazidform reagiren, gehört die o-Carboxylphenylhydrazonlutidincarbonsäure die bei der Condensation des 4-Chlorlutidincarbon-säureesters mit o-Hydrazinbenzoesäure entsteht. Neben derselben bildet sich, und zwar der Hauptmenge nach, das Dianhydrid der Säure unter Abspaltung von Wasser und Alkohol. Letztere Verbindung ist als ein eigenthümliches Bis-isopyrazolon von besonderem Interesse. Es entsteht nach der Gleichung:



Es sind also in diesem Körper die beiden ähnlichen Verbindungen, das Lutidino- und Benzoisopyrazolon



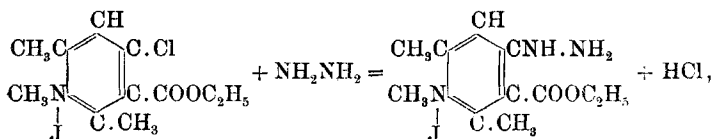
durch Zusammentritt der beiden Paare von Stickstoffatomen mit einander vereinigt. Durch Aufspaltung liess sich aus dieser Verbindung leicht die zugehörige o-Carboxylphenylhydrazinolutidincarbonensäure erhalten.

Durch Einwirkung von *m*-Hydrazinbenzoësäure auf den 4-Chlorlutidincarbonensäureester entsteht die beständige, schwer lösliche *m*-Carboxylphenylhydrazinolutidincarbonensäure und als Nebenproduct die *m*-Carboxylphenylamidolutidincarbonensäure.

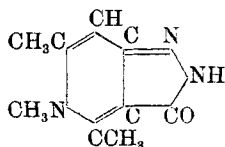
Diese Hydrazonlutidoncarbonensäuren liefern nun nach zwei Richtungen interessante Derivate. Erhitzt man dieselben mit Jodalkylen, so erhält man gut krystallisirende Jodalkylate, die sehr leicht mit Alkali Jodwasserstoffsäure abspalten und weisse, sehr gut charakterisirte, bei hoher Temperatur unzersetzt sublimirbare Körper liefern von durchweg cyclischer Constitution. Diese Körper wurden bisher als Alkyllutidonopyrazolone aufgefasst, da sie äusserlich mit dem Methyllutidon Aehnlichkeit besitzen und wie dieses mit Wasser krystallisiren.

Diese Annahme steht aber im Widerspruch mit der obigen Auffassung der gefärbten Verbindungen als Anhydriden von Lutidonhydrazoncarbonensäuren, denn alle diese durch Alkylierung erhaltenen Körper sind, wie schon oben gesagt, farblos. Ich habe deshalb die Untersuchung der Constitution dieser Körper wieder aufgenommen, indem ich die Einwirkung der Hydrazine auf das Jodmethylat des Chlorlutidincarbonensäureesters studirte. Auf diese Weise mussten sicher Körper entstehen, in denen das Methyl an das Stickstoffatom des Lutidinringes gebunden ist und diese dann entweder mit den oben ange-

führten weissen Körpern übereinstimmen oder neue Verbindungen darstellen. Die Versuche ergaben, dass letzteres der Fall ist und dass alle diese Körper gelb gefärbt sind. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das genannte Jodmethylat entsteht z. B. unter Selbsterwärmung ganz glatt der entsprechende Hydrazinoester:



welcher beim Behandeln mit Natronlauge unter Abgabe von 1 Mol. Jodwasserstoff und 1 Mol. Alkohol das Methylutidonopyrazolon:



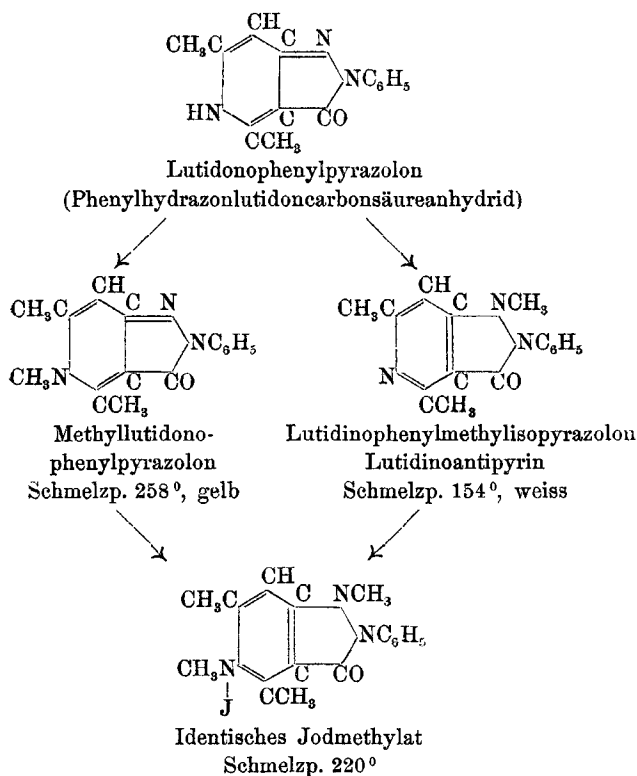
liefert, das gelb ist, über 300° schmilzt und von dem weissen, durch Methylierung des Hydrazonolutidoncarbonsäureanhydrides oder Lutidonopyrazolons gebildeten, bei 167° schmelzenden Körper ganz verschieden ist. Ebenso erhält man durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Jodmethylat des Chlorlutidincarbon säureesters eine bei 258° schmelzende, gelbe Verbindung, die mit der durch Methylierung der Phenylhydrazinolutidincarbon säure erhaltenen weissen, bei 154° schmelzenden Verbindung isomer ist.

Darnach muss die frühere Auffassung der weissen Verbindungen als Alkylutidonopyrazolone aufgegeben werden und es bleibt für diese nur die Auffassung als Lutidinoisopyrazolone übrig.

Mit Jodmethyl vereinigen sich sowohl die weissen als die gelben Verbindungen zu identischen Jodmethylaten.

So leiten sich also von den Hydrazonlutidoncarbon säuren zwei Reihen isomerer Alkylverbindungen ab, von

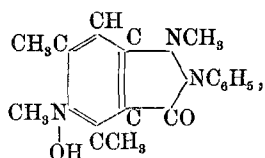
denen die eine gelbe Alkyllutidonopyrazolone, die andere weisse Lutidinoalkylisopyrazolone umfasst und die wieder mit dem entsprechenden Jodalkyl zu demselben Jodalkylat zusammentreten:



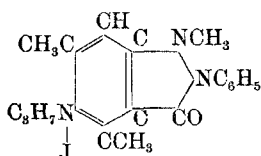
Bei der einen Reihe von Verbindungen ist also das Alkyl an das Stickstoffatom des Fünfringes, bei der anderen an das Stickstoffatom des Sechsringes getreten.

Die Lutidinoalkylisopyrazolone oder Lutidinoantipyrine, wie man sie mit Recht nennen kann, da sie einen Antipyrinring enthalten, der die Knorr'sche Formel des Antipyrins haben *muss*, krystallisiren, wie schon gesagt, in weissen Blättchen, lösen sich in heissem Wasser und zeigen alkalische Reaction. Ihre Salze sind durchaus

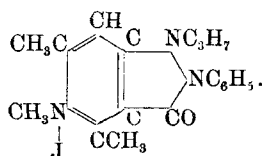
beständig. Sie vereinigen sich leicht mit Jodalkylen, mit Brom und mit Jod. Durch Alkalien werden diese Additionsproducte zerstört, indem die ursprünglichen Lutidinoisopyrazolone wieder zurückgebildet werden. Bei den Jodalkylaten entstehen hierbei intermediär gelbe Alkylhydroxyde, wie z. B.



welche bei den Lutidinoalkylisopyrazolonen am beständigsten sind und durch Jodwasserstoffsäure in die Jodalkylate zurückverwandelt werden. Die Jodalkyle treten an das unbesetzte Stickstoffatom des Lutidinringes, da das Jodpropylat des Lutidinomethylphenylisopyrazolons verschieden ist von dem Jodmethylat des Lutidinopropylphenylisopyrazolons:



Jodpropylat des Lutidino-
methylphenylisopyrazolons
Schmelzp. 270°

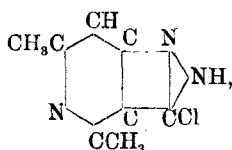


Jodmethylat des Lutidino-
propylphenylisopyrazolons
Schmelzp. 228°

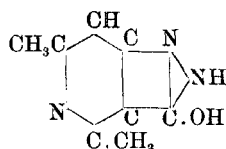
Die durch Methylierung des Lutidonopyrazolons erhaltene Verbindung hat sich nicht als Lutidinomethylisopyrazolon (Hydrazinomethyllutidoncarbonsäureanhydrid nach früherer Bezeichnung) ergeben, wie früher angenommen wurde, sondern als das um ein Methyl reichere Lutidinodimethylisopyrazolon.

Die Alkyllutidonopyrazolone sind gelbe, viel höher schmelzende Körper, die nur vereinzelt in heissem Wasser löslich sind und nicht alkalisch reagieren. Die Salze sowohl wie die Jodmethylate sind so constituirt, dass

übergeht, liefert so das Hydrazinlutidincarbonsäureanhydrid als Lutidinoispyrazolon das Chlorindazol des Lutidins



indem das Pyrazolon in einer Art Enolform



reagirt. Die Chlorindazole entsprechen darnach den fünf Chlorpyrazolen in der Pyrazolreihe und ihre Chlor-methylate vielleicht den Antipyrinchloriden.

In gleicher Weise erhält man unter Anwendung von Phosphoroxybromid das Bromindazol, das sich in das entsprechende Indazol überführen liess, was mit dem Lutidinchlorindazol nicht gelang.

Durch Einwirkung von Jodalkylen und Kalilauge auf das Lutidinchlorindazol liess sich das Wasserstoffatom des NH durch Alkyl (auch durch Benzyl) ersetzen. Die entsprechenden Arylderivate werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Phenyl-, Toly-, Naphtylhydrazinlutidincarbonsäuren erhalten, so dass auf diese Weise Indazole der verschiedensten Art hergestellt werden können.

Die Lutidinchlorindazole krystallisiren gut, bilden mit Säuren Salze und mit Jodalkylen wohl charakterisirte Jodalkylate. Die meisten derselben lassen sich durch Reduction in die betreffenden Indazole überführen.

Die nachfolgenden Experimentaluntersuchungen zur Erforschung der zahlreichen Derivate des so reactionsfähigen γ -Chlorlutidincarbonsäureesters habe ich in Gemeinschaft mit einer Reihe meiner Schüler, deren Namen bei den einzelnen Theilen angegeben sind, ausgeführt

und durch eigene Untersuchungen vervollständigt. Bei letzteren bin ich von meinem Assistenten, Herrn Omar Schmidt, auf's Wirksamste unterstützt worden, wofür ich demselben auch hier bestens danke.

1. Darstellung und Eigenschaften des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters.

Der Ausgangskörper zur Gewinnung dieser Verbindung ist der Amidocrotonsäureester. Derselbe wurde im Allgemeinen nach der Methode von Collie⁹⁾ dargestellt. Man arbeitet am besten mit nicht zu kleinen Mengen, indem man je 500 g Acetessigester mit trockenem Ammoniak sättigt, das man durch Erhitzen von 5—600 ccm conc. wässriger Ammoniakflüssigkeit erhält. Das Product wird dann von dem abgeschiedenen Wasser im Scheidetrichter getrennt und, ohne es zu trocknen, der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Hierbei geht die Hauptmenge unter 15 mm Druck bei 105° als wasserhelle Flüssigkeit über, die beim Erkalten zum grössten Theil zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man schmilzt diese wieder auf dem Wasserbad und lässt die Flüssigkeit langsam zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt in Eiswasser erkalten. Es bilden sich dann grosse dicke Krystalle, von denen man die flüssig gebliebenen Antheile sehr bequem mit der Wasserstrahlpumpe absaugen kann. Diese letzteren werden einer neuen Menge von Acetessigester zur weiteren Sättigung mit Ammoniak zugesetzt. Man erhält so von 1 kg Acetessigester 715 g Amidocrotonsäureester. Will man diesen von den letzten Spuren anhängender flüssiger Theile befreien, so wird er aus möglichst wenig heissem Ligroïn umkrystallisirt, indem man die Lösung zuletzt mit Eiswasser kühlt. Man erleidet so nur geringen Verlust, indem man von 100 g des Esters 90 g

⁹⁾ Diese Annalen 226, 297 (1884).

wieder erhält, doch ist diese Operation bei der Verarbeitung auf Chlorlutidincarbonsäureester nicht nöthig. Wir erhielten so den Amidocrotonsäureester immer vom Schmelzpt. 34° , nicht die niedriger (bei $23-24^{\circ}$) schmelzende Modification.¹⁰⁾

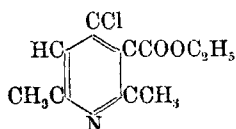
Um den 4-Chlorlutidincarbonsäureester darzustellen, werden je 30 g Amidocrotonsäureester in 50 g wasserfreiem Benzol gelöst und diese Lösung ohne Weiteres mit 60 g Phosphoroxchlorid versetzt. Die Mischung erwärmt sich erst nach längerer Zeit, so dass man zur Einleitung der Reaction den Kolben mit dem Gemisch auf dem Wasserbade kurze Zeit anwärmt und dann an einen Rückflusskühler bringt. Nach einigen Minuten tritt eine ziemlich lebhafte Reaction ein, indem der Kolbeninhalt sich bis zum lebhaften Sieden erhitzt. Wenn letzteres nachgelassen hat, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit eine hellbraune Farbe angenommen hat, giesst sie in kaltes Wasser, hebt das Benzol ab und versetzt die wässrige Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaction mit Natronlauge, wobei der gebildete Ester sich milchig abscheidet. Man treibt nun durch längere Destillation mit Wasserdampf den Ester über, entzieht denselben dem Destillat mit Aether, trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und destillirt nach Entfernung des Aethers im luftverdünnten Raum, wobei der Ester unter 15 mm Druck zwischen 135° und 150° übergeht. Man erhält so aus 6 Portionen oder 180 g Amidocrotonsäureester 50 g Chlorlutidincarbonsäureester. Wenn man also 1 kg Acetessigeste verarbeitet, erhält man etwa 200 g des Esters.

Für die nachfolgend beschriebenen Synthesen ist der so gewonnene Ester genügend rein; zur Analyse reinigt man ihn, wie schon früher angegeben¹⁾, indem man ihn

¹⁰⁾ Behrend, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 544 (1899); Kuoevenagel, ebenda 32, 853 (1899).

in das Quecksilberdoppelsalz überführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und dann aus dem so erhaltenen reinen Salz den Ester durch Natronlauge abscheidet.

Der 4-Chlorlutidincarbonsäureester oder 4-Chlor-2,6-dimethylnicotinsäureester



bildet eine farblose, schwach nach Pfeffer riechende Flüssigkeit, siedet unter 12 mm Druck bei 132°, unter 760 mm nicht ganz unzersetzt bei 259° (uncorr.) und besitzt bei 17° das spec. Gew. 1,155. Der Brechungsindex ist 1,5098, also die Molekularrefraction 55,47, während sie sich aus der Formel zu 55,3 berechnet. Die Analysen dieses Esters von Hanisch und mir²⁾ sind schon früher angegeben. Der Ester löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und wird beim Erhitzen mit wässrigem Alkali ziemlich schwierig verseift, so dass er anfänglich für ein 4-Chlor-3-äthoxylutidin gehalten wurde.¹⁾ In Säuren ist der Ester unter Salzbildung leicht löslich. Das sehr zerfliessliche salzsaure Salz schmilzt bei 134° und vereinigt sich mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid leicht zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, die schon früher beschrieben sind.¹⁾

Als der 4-Chlorlutidincarbonsäureester bei vorstehend beschriebener Darstellung nach der Abscheidung mit Natronlauge nicht mit Wasserdämpfen überdestillirt, sondern mit Aether ausgeschüttelt worden war, schied er beim Aufbewahren nach und nach einen krystallinischen Niederschlag aus, offenbar ein Nebenproduct. Dasselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass es Lutidono-3-carbonsäureester war.

0,1563 g gaben 0,3526 CO₂ und 0,1166 H₂O.
 0,1454 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 12,5° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	61,54	61,52
H	6,67	6,93
N	7,18	7,20

Der Ester bildet weisse Prismen, schmilzt bei 161° und ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, nicht in Aether. Erhitzt man ihn mit Phosphoroxchlorid, so wird er glatt in den 4-Chlorlutidincarbonensäureester übergeführt.

Wie früher angegeben, geht der Ester durch Erhitzen mit verdünntem Alkali in die entsprechende Chlorlutidincarbonensäure über. Erhitzt man ihn dagegen mit conc. wässrigem Alkali, so erhält man reichliche Mengen der Lutidoncarbonensäure. 10 g des Esters wurden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 40 g Wasser 5 Stunden lang, bezw. so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die ölige oben schwimmende Esterschicht verschwunden war. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei nur die Salze der organischen Säuren in Lösung gehen. Man verdampft den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Silbernitrat, wodurch die organischen Säuren als weisse Silbersalze gefällt werden. Nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser werden die Silbersalze in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrates hinterbleibt ein weisser, etwas zäher Rückstand, aus dem durch Lösen in heissem absolutem Alkohol die Lutidoncarbonensäure in reichlicher Menge erhalten wird.

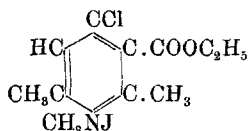
0,1281 g gaben 0,2707 CO₂ und 0,0627 H₂O.
 0,1314 g „ 8,46 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	57,83	57,63
H	5,46	5,48
N	8,46	8,62

Die Lutidoncarbonsäure krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 251° (Collie, a. a. O., giebt in seiner ersten Mittheilung den Schmelzpunkt zu 246 bis 247° , in seiner letzten zu 257 — 258° an) und zerfällt beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Lutidon. Schmelzpunkt 225° .¹¹⁾

In der Mutterlauge, aus der die Lutidoncarbonsäure auskrystallisirt ist, scheint noch etwas 4-Chlorlutidin-carbonsäure enthalten zu sein.

Jodmethylat des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters,



Zur Darstellung des Jodmethylats, das für die in dieser Abhandlung beschriebenen Synthesen von besonderer Wichtigkeit ist, geht man am besten von dem Sulfatmethylat aus. Man erhitzt zu diesem Zwecke 10 g des Esters mit 7 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade, bis das bald dickflüssig werdende Gemisch zu einer festen Masse erstarrt ist, löst das so erhaltene Sulfatmethylat in wenig Wasser und versetzt mit 10 g Jodkalium, das ebenfalls in wenig Wasser gelöst ist. Da das Jodmethylat in Wasser sehr leicht löslich ist und sich weder durch Reiben noch Stehenlassen abscheidet, schüttelt man es mit Chloroform aus, in das es aus der conc. wässrigen Lösung leicht übergeht, destillirt von der abgelassenen schweren, meist röthlich gefärbten Schicht das Chloroform ab und löst den Rückstand in wenig Alkohol. Auf Zusatz von Aether scheidet sich dann das Jodmethylat ab, das nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt wird. Man erhält so 15 g Jodmethylat, während sich 16,6 berechnen.

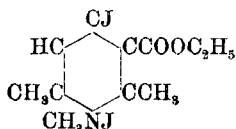
¹¹⁾ Der viel niedrigere Schmelzpunkt für die Säure, den W. Heyden in seiner Dissertation angiebt, beruht auf einem Schreib- oder Druckfehler.

0,4444 g gaben 0,2915 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	35,72	35,44

Das Jodmethylat bildet weisse Nadeln, die sich leicht röthlich färben, schmilzt bei 137° und ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und in Chloroform, nicht in Aether löslich.

Erhitzt man den 4-Chlorlutidincarbonsäureester mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden im Wasserbade, so lagert sich nicht allein Jodmethyl an das Stickstoffatom des Lutidins, sondern es wird auch das Chlor durch Jod ersetzt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure erhält man so das Jodmethylat des 4-Jodlutidincarbonsäureesters



in schwach gelben hexagonalen Prismen vom Schmelzpunkt 194°.

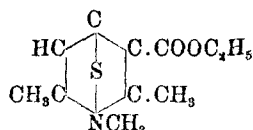
0,2509 g gaben bei der Fällung in saurer Lösung 0,1326 AgJ.
 0,2019 g „ nach Carius 0,2115 AgJ.

	Ber.	Gef.
J ₁	28,61	28,41
J ₂	56,82	56,60

2. Ueber die Thioderivate des 4-Chlorlutidin-carbonsäureesters.

Bearbeitet von *Wilhelm Heyden*.¹²⁾

N-Methylthiolutidon-3-carbonsäureester,



Man kann diesen Ester entweder vermittelt des oben beschriebenen Jodmethylates oder des Sulfatmethylates darstellen. Am besten wendet man dieses an, indem man wie folgt verfährt.

10 g des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters werden, wie angegeben, mit 7 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erhitzt, die fest gewordene Masse in nicht zu viel Wasser gelöst und die entsprechende Menge Kaliumsulfhydrat (2 Mol.-Gew.) hinzugefügt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff scheidet sich dann die Thioverbindung als krystallinisches Pulver ab, das man nach einiger Zeit abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Ester lässt sich auch unter Anwendung von Natriumthiosulfat erhalten.

0,1864 g gaben 0,4095 CO₂ und 0,1105 H₂O.

0,1514 g „ 7,65 ccm Stickgas bei 12° und 768 mm Druck.

0,1918 g „ 0,1966 BaSO₄.

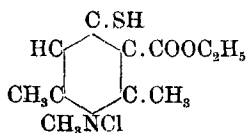
	Ber.	Gef.
C	58,67	58,55
H	6,67	6,63
N	6,22	6,09
S	14,22	14,07

Der N-Methylthiodimethylnicotinsäureester bildet glänzende, gelbe Täfelchen oder flache, lange Nadeln,

¹²⁾ Ueber Thio- und Anilinderivate der 4-Chlorlutidincarbon-säureester. Inaugur.-Diss. Rostock 1906.

schmilzt bei 175° und löst sich schwer in kaltem. leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und auch in verdünnten Säuren.

Salzsaures Salz,



Dasselbe wird leicht durch Eindampfen der salzsauren Lösung des Thioesters erhalten. Der feste auf Thon abgepresste Rückstand wird im Exsiccator aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0,2182 g gaben 0,1188 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,58	13,46

Das Salz bildet glänzende weisse Tafeln, die an der Luft feucht werden und sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösen. Schmelzp. 170° .

Das *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NSHCl})_2\text{PtCl}_4$, fällt als gelber Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet wird. Das Salz lässt sich nicht umkrystallisiren und schmilzt bei 215° .

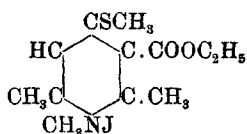
0,2710 g gaben 0,0625 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	22,66	23,08

Das *jodwasserstoffsäure Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NSHJ}$, wird am besten erhalten, indem man eine salzsaure Lösung des Thioesters mit Jodkalium versetzt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt das Salz in weissen Nadeln. Es schmilzt bei 140° und färbt sich leicht an der Luft unter Abgabe von Jodwasserstoffsäure gelb.

0,1724 g gaben 0,1134 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	35,94	35,22

Jodmethylat,

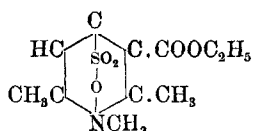
Jodmethyl vereinigt sich mit dem Thioester sehr leicht. Man übergiesst denselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, fügt etwa die gleiche Menge Alkohol hinzu und erhitzt bis zur Lösung des Esters. Beim Erkalten scheidet sich dann das Jodmethylat so reichlich aus, dass das Ganze zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung leicht rein.

0,1482 g gaben 0,0917 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	34,60	34,35

Das Jodmethylat bildet farblose, glänzende Nadeln und schmilzt bei 185°. In gleicher Weise wie Jodmethyl lassen sich auch Jodäthyl und Jodpropyl anlagern.

Erhitzt man das Jodmethylat im luftverdünnten Raum, so spaltet sich Jodmethyl ab, und es entsteht Thiomethyllutidincarbonsäureester; dieser konnte zwar nur als dunkle Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch erhalten werden; seine Identität steht gleichwohl ausser Zweifel, denn beim Erhitzen dieser Flüssigkeit mit Jodmethyl entstand wieder das oben beschriebene Jodmethylat.

Trioxyd des N-Methyl-thiolutidoncarbonsäureesters,

Durch oxydirende Mittel, wie Chlor, Wasserstoff-superoxyd u. s. w., geht der Thioester ganz ähnlich wie das N-Methyl- γ -thiolutidon oder das Thiopyrin in ein

Trioxyd über. Dasselbe wird auch direct durch Umsetzung des Jod- oder Sulfatmethyلاتes des Chlorlutidin-carbonsäureesters mit Natriumsulfit erhalten. Es wird am besten nach letztem Verfahren dargestellt, indem man die wässrige Lösung molekularer Mengen der genannten Körper vermischt, wobei eine intensiv rothe Färbung eintritt. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit heissem Alkohol aus. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Trioxyd sogleich aus; da es meistens noch röthlich gefärbt ist, wird es mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

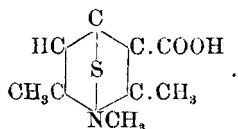
0,1636 g gaben 0,2880 CO₂ und 0,0841 H₂O.

0,1250 g „ 0,1076 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
C	48,35	48,01
H	5,54	5,75
S	11,72	11,82

Das Trioxyd bildet kurze weisse glänzende Nadelchen und ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen färbt es sich langsam roth, dann braun und schliesslich schwarz, ohne zu schmelzen.

N-Methylthiolutidon-3-carbonsäure,



Zur Verseifung werden 4 g N-Methylthiolutidincarbonsäureester mit 100 g 10procentiger alkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Kaliumsalz der Säure als in Alkohol schwer löslich aus; es wird abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei die Säure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wird.

0,1275 g gaben 0,2555 CO₂ und 0,0161 H₂O.
 0,1458 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck
 0,1634 g „ 0,1914 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
C	54,82	54,62
H	5,58	5,39
N	7,13	6,90
S	16,24	16,08

Die Säure bildet kleine gelbe glänzende Krystalle, schmilzt bei 241° und ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Von wässrigen Alkalien wird sie leicht unter Salzbildung gelöst.

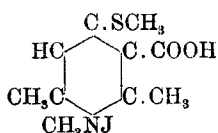
Das *Ammoniumsalz* C₈H₁₀NS.CO.ONH₄ hinterbleibt beim Verdampfen einer Lösung der Säure in Ammoniakflüssigkeit und wird aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

0,1435 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,12	13,29

Das Salz bildet feine glänzende Nadeln und löst sich leicht in Wasser.

Das *Jodmethylat* der Säure



wird ganz wie das des entsprechenden Esters erhalten.

0,2136 g gaben 0,1436 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	37,42	37,11

Es bildet weisse Prismen, schmilzt bei 230° und ist mässig leicht in Wasser und in Alkohol löslich.

Auch das *Trioxyd* C₉H₁₁O₂NSO₃ wurde dargestellt; es wird am besten durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Säure erhalten, bis die anfangs

gelbe Lösung entfärbt ist, und krystallisirt aus dem alkoholischen Auszug des beim Verdampfen dieser Lösung hinterbleibenden Rückstandes.

0,1134 g gaben 0,1817 CO₂ und 0,0487 H₂O.
0,1845 g „ 0,1719 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
C	44,08	43,70
H	4,52	4,80
N	13,09	12,81

Das Trioxyd bildet weisse Kryställchen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter Dunkelfärbung. Setzt man zu der conc. wässrigen Lösung Quecksilberchlorid, so scheidet sich ein Quecksilbersalz (C₉H₁₀O₃NS)₂Hg in reichlicher Menge aus, das, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, ein weisses mikrokrystallisirtes Pulver darstellt.

3. Die Anilinderivate des 4-Chlorlutidincarbon säureesters.¹³⁾

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. des Chlorlutidincarbon säureesters (10 g) und 2 Mol.-Gew. Anilin (9 g), so tritt auch beim Sieden anscheinend keine Reaction ein. Nach einigen Minuten erfolgt aber plötzlich lebhaftes Aufschäumen und das Gemisch nimmt eine ölige Consistenz an. Erhitzt man nun noch kurze Zeit und behandelt nach dem Erkalten mit kaltem Wasser, so geht hauptsächlich salzsaures Anilin in Lösung, während eine weisse feste Masse hinterbleibt, die aus einem Gemisch des unten beschriebenen Anilinlutidincarbon säureesters und der zugehörigen Säure besteht. Man trennt diese durch Behandeln mit heissem Wasser, in welchem sich die Säure löst, während der Ester, dessen

¹³⁾ Zum Theil untersucht von Wilhelm Heyden (siehe Anmerkung 12).

Menge nur gering ist, zurückbleibt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser lässt sich die Anilinlutidin-carbonsäure leicht in reinem Zustande erhalten. Etwas derselben ist auch in dem ersten wässrigen Auszuge neben salzsaurem Anilin enthalten und lässt sich gewinnen, indem man diesen Auszug zur Trockne verdampft und den Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt, wobei die noch vorhandene Anilinlutidin-carbonsäure zurückbleibt.

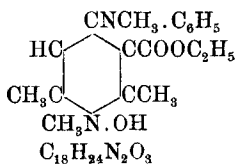
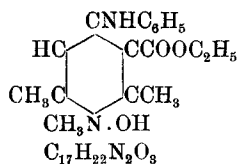
Erhitzt man das oben angegebene Gemisch im offenen Kölbchen auf dem Wasserbade, so tritt, wenn auch langsam, ebenfalls Reaction ein, indem das Gemisch eine dickölige Consistenz annimmt. Man verarbeitet dasselbe genau wie oben angegeben und erhält so der Hauptsache nach den Anilinlutidincarbonsäureester.

Am leichtesten wirkt Anilin auf das Jod- oder Sulfat-methylat des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters ein. Man verfährt am besten in folgender Weise. 10 g des Esters werden mit 7 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Gemisch erstarrt ist und dann 9—10 g Anilin (also etwas mehr als 2 Mol.-Gew.) hinzugefügt. Es tritt dabei sofort unter lebhafter Selbsterwärmung Reaction ein, die man durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach einer Stunde wird die dickflüssige Masse in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das in reichlicher Menge abgeschiedene dunkle Oel schüttelt man mit Aether aus, trocknet die abgehobene ätherische Schicht mit Kaliumcarbonat, filtrirt und treibt den Aether auf dem Wasserbade ab.

Das hinterbleibende, von Natron sicher ganz freie Oel wird mit Wasserdampf erhitzt, wobei das beigemischte Anilin überdestillirt, während die entstandenen Anilinderivate des Chlorlutidincarbonsäureesters zurückbleiben. Wenn kein Anilin mehr übergeht, kühlt man den Kolbeninhalt ab, filtrirt von dem bald erstarrenden Anilinlutidincarbonsäureester ab und verdampft das

Filtrat zur Trockne. Es hinterbleibt dann eine weisse krystallinische Masse, die sich leicht in Wasser löst und neutral reagirt. Man kann diese leicht umkrystallisiren, indem man sie in Alkohol oder Chloroform löst und die Lösung mit Aether versetzt. Es scheiden sich dann weisse Nadeln in reichlicher Menge aus, zuweilen neben dicken, etwas gelblichen Prismen, die allmählich alle Nadeln aufzehren, so dass die ganze Krystalbnasse in diese Prismen übergeht. Der so erhaltene Körper bildet das Hauptproduct der Reaction, während die Menge des gebildeten Anilinolutidincarbonsäureesters sehr schwankend ist. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Dimethylsulfat vermindert sich dieselbe sehr, während sie bei Herabsetzung des letzteren erheblich zunimmt.

Der erhaltene wasserlösliche Körper schmolz bei 233° und änderte auch bei weiterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht. Er ist aber dennoch ein Gemisch, dessen Trennung uns trotz vielfacher Versuche nicht völlig gelungen ist. Wahrscheinlich besteht er aus den Methylhydroxyden des Anilinolutidincarbonsäureesters und des Methylanilinolutidincarbonsäureesters:



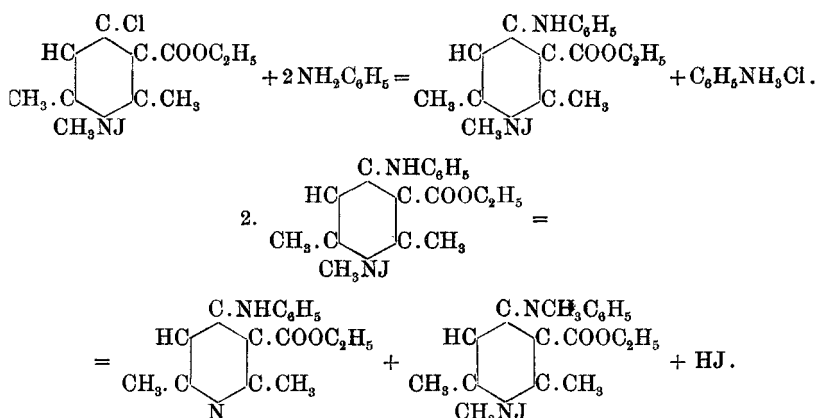
Der Körper enthielt Krystallwasser, das durch Erhitzen auf 105° entfernt werden konnte. Die so erhaltene wasserfreie Substanz wurde analysirt.

- | | | | | | |
|------|----------|-------|------------------------|-----|---------------------------------|
| I. | 0,1883 g | gaben | 0,4738 CO ₂ | und | 0,1239 H ₂ O. |
| II. | 0,1878 g | „ | 0,4748 CO ₂ | und | 0,1095 H ₂ O. |
| | 0,1538 g | „ | 10,5 cem Stickgas | bei | 7 ^o u. 743 mm Druck. |
| III. | 0,1665 g | „ | 0,4203 CO ₂ | und | 0,0942. |
| | 0,1587 g | „ | 10,8 cem Stickgas | bei | 9 ^o u. 772 mm Druck. |

	Ber. für		Gef.		
	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₃	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₃	I	II	III
C	68,35	67,55	68,61	68,90	68,83
H	7,50	7,28	7,28	6,47	6,28
N	8,88	9,27	—	8,10	8,27

Diese Zahlen stimmen am besten auf das Methylhydroxyd des Methylanilinolutidincarbonensäureesters, nur im Wasserstoffgehalt zeigt sich auch hier (abgesehen von Analyse I) eine ziemliche Differenz. Jedenfalls enthält aber der Körper auch erhebliche Mengen des Methylhydroxyds des Anilinolutidincarbonensäureesters, da es uns gelang, daraus das Jodmethylat und das Platindoppelsalz des Chlormethylates dieses Esters, die unten beschrieben sind, im analysenreinen Zustande zu erhalten.

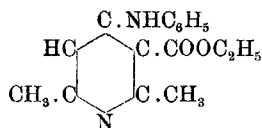
Wahrscheinlich entsteht durch die Einwirkung des Anilins auf das Jod- oder Sulfatmethylat des 4-Chlorlutidincarbonensäureesters zuerst das Jodmethylat des Anilinolutidincarbonensäureesters, das dann unter Wanderung eines Methyls zum Theil in den Anilinolutidincarbonensäureester und das Jodmethylat des Methyllutidincarbonensäureesters übergeht.



Bei Gegenwart des Alkalis werden dann statt der Jod- oder Sulfatmethylate die Methylhydroxyde gebildet, deren Trennung nicht völlig gelang. Der Wassergehalt

des Gemisches betrug 7,11—7,40%, was etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entspricht (ber. für die Methylanilinoverbindung 7,87%, für die Anilinoverbindung 8,24% H_2O).

Anilinolutidincarbonsäureester,



Die Verbindung bildet sich, wie oben angegeben, durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. des Chlorlutidincarbonsäureesters auf dem Wasserbade, wird aber am besten dargestellt, indem man den genannten Ester mit etwa der Hälfte der Menge von Dimethylsulfat erhitzt, die zur Bildung des Sulfatmethyلاتes nöthig ist, und dann 2 Mol.-Gew. Anilin hinzufügt. Man erhitzt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade und behandelt das ölige Product wie oben angegeben. Der von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennte Ester wird umkrystallisirt, indem man ihn in Alkohol löst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Unter Anwendung von 5 g des Chlorlutidincarbonsäureesters, 1,5 g Dimethylsulfat und 4,75 g Anilin wurden so 3,2 g des Anilinolutidincarbonsäureesters neben 0,9 g des bei 233° schmelzenden wasserlöslichen Körpers erhalten.

Der Anilinolutidincarbonsäureester krystallisirt mit 1 Mol. H_2O , das im Schwefelsäureexsiccator unter Verflüssigung des Esters abgegeben, aber so leicht wieder aufgenommen wird, dass es am zweckmässigsten ist, den wasserhaltigen Ester zu analysiren.

- | | | | |
|-----|----------|------------------------------|---|
| I. | 0,3844 g | verloren neben Schwefelsäure | 0,0241 H_2O . |
| | 0,1428 g | gaben | 0,3492 CO_2 und 0,0937 H_2O . |
| | 0,1126 g | „ | 9,8 ccm Stickgas bei 24° u. 765 mm Druck. |
| II. | 0,1684 g | „ | 0,4099 CO_2 und 0,1055 H_2O . |
| | 0,1532 g | „ | 13,5 ccm Stickgas bei 24° u. 762 mm Druck. |

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_{18}N_2O_2 + H_2O$	I	II
H ₂ O	6,24	6,27	—
C	66,67	66,68	66,38
H	6,99	7,21	7,17
N	9,74	10,07	10,15

Der Ester krystallisirt in langen weissen Nadeln, schmilzt bei 80° und ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, schwer in Wasser. Die wässrige alkoholische Lösung zeigt deutlich alkalische Reaction. In verdünnten Säuren ist der Ester unter Salzbildung löslich und wird von Alkali aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Der wasserfreie Ester ist flüssig und siedet unter 15 mm Druck bei 164° ohne Zersetzung. Auch mit Wasserdampf ist er etwas, wenn auch nur langsam flüchtig. Das Stickstoffatom seines Lutidintrings addirt nur sehr schwer, so dass z. B. der Ester durch Kochen mit Dimethylsulfat und Zusatz von Jodkalium zu der wässrigen Lösung kein Jodmethylat liefert.

Das *salzsaure Salz*, $C_{16}H_{18}N_2O_2, HCl$, hinterbleibt beim Eindampfen einer Lösung des Esters in verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

0,1583 g gaben 0,0723 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,57	11,29

Das Salz schmilzt bei 168—169° und ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{16}H_{18}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung des Esters als rothgelber Niederschlag und wird aus viel heissem Wasser, das etwas Salzsäure enthält, umkrystallisirt.

0,3376 g gaben 0,0679 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,52	20,11

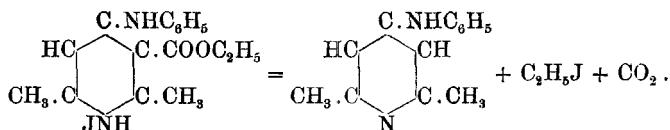
Es krystallisirt in feinen rothen Blättchen und schmilzt bei 194° unter Zersetzung.

Das *jodwasserstoffsäure Salz*, $C_{16}H_{18}N_2O_2, HJ$, wird am besten dargestellt, indem man eine salzsaure Lösung des Esters mit einer conc. Lösung von Jodkalium versetzt. Es scheidet sich dann sofort als krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

0,2043 g gaben 0,1192 AgJ.

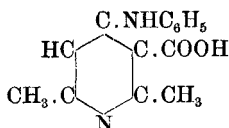
	Ber.	Gef.
J	31,87	31,53

Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 187° und ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Erhitzt man dasselbe im luftverdünnten Raum, so zerfällt es glatt in Phenylaminolutidin, Jodäthyl und Kohlensäure:



Das Phenylaminolutidin zeigte den von Conrad und Epstein⁵⁾ angegebenen Schmelzp. $148\text{--}149^{\circ}$ und wurde noch durch das Platindoppelsalz identificirt, das bei 209° schmolz.

Anilinolutidincarbonsäure,



Die Säure bildet sich wie oben angegeben in ziemlich reichlicher Menge, wenn man 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Chlorlutidincarbonsäureester auf der directen Flamme erhitzt. Aus dem oben beschriebenen Ester wird sie erhalten, indem man 4 g davon mit 6 g Natronhydrat in je 50 g Alkohol gelöst 5 Stunden am Rückflusskühler kocht. Man sättigt die Flüssigkeit dann mit Kohlensäure, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit heissem absolutem Alkohol aus, der nur das Salz der Anilinolutidincarbonsäure löst. Man ent-

fernt dann den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch Zusatz der entsprechenden Menge von Silbernitrat das Silbersalz der Säure, das als weisser käsiger Niederschlag in reichlicher Menge ausfällt. Dieses wird ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem conc. Filtrat scheidet sich die Säure krystallisirt aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie enthält 1 Mol. Wasser.

0,1638 g verloren bei 100° 0,0120 H₂O.

0,1664 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	6,92	7,32
N	10,80	11,04

0,1314 g wasserfrei gaben 0,3316 CO₂ und 0,0760 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	69,39	69,38
H	5,83	6,47

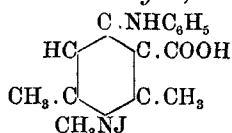
Die Anilinolutidincarbonsäure krystallisirt in glänzenden weissen Nadeln, schmilzt bei 244° und verliert das Krystallwasser schon leicht beim Liegen an der Luft. Sie ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol, nicht in Aether löslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie glatt in das oben angeführte Phenylamidolutidin und Kohlensäure.

Das wie oben angegeben dargestellte *Silbersalz*, C₁₄H₁₃AgN₂O₂, bildet ein weisses amorphes Pulver, das sich am Licht leicht schwärzt.

0,1773 g gaben 0,0719 AgCl.

	Ber.	Gef.
Ag	30,93	30,53

Jodmethylat,



Löst man die oben beschriebene, bei der Einwirkung von Anilin auf das Sulfatmethylat des Esters erhaltene,

in Wasser lösliche, bei 233° schmelzende Verbindung in Salzsäure, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, um das Aethoxyl zu verseifen und versetzt nach Erkalten mit Jodkaliumlösung, so scheidet sich diese Verbindung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus; sie wird aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

0,1928 g	gaben	0,1182	AgJ.
0,1621 g	„	9,4	ccm Stickgas bei 7° und 756 mm Druck.
		Ber.	Gef.
J		33,07	33,12
N		7,29	6,99

Das Jodmethylat bildet weisse, leicht röthlich werdende Blättchen, schmilzt bei 200° und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Das *Platindoppelsalz* des entsprechenden Chlormethylates $(C_{15}H_{17}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$ erhält man durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu einer salzsauren erhitzten Lösung des bei 233° schmelzenden Körpers als gelben Niederschlag. Es wird aus viel heissem Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt ist, umkrystallisirt.

0,3468 g	gaben	0,0721	Pt.
		Ber.	Gef.
Pt		21,14	21,15

Es bildet rothgelbe Nadeln und schmilzt bei 230° .

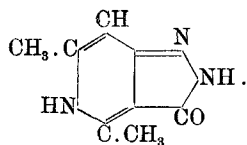
4. Ueber die Hydrazinderivate des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von Hydrazinen auf den 4-Chlorlutidincarbonsäureester entstehen, wie schon in der Einleitung angegeben, Verbindungen, die einen Hydrazinrest in 4-Stellung an Stelle des Chloratoms enthalten. Sie sind gelb gefärbt und wahrscheinlich als Hydrazone aufzufassen, reagiren aber auch in der Hydrazidform. Unter Austritt von Alkohol gehen dieselben aber leicht in ringförmige Verbindungen über, die als Lutidonopyrazolone

zu bezeichnen sind. An diese Verbindungen schliessen sich zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die gelben Alkyllutidonopyrazolone und die farblosen Lutidinoanti-pyrine.

a) **Hydrazonolutidoncarbonsäuren und Lutidonopyrazolone.**

Lutidonopyrazolon, ¹⁴⁾



Diese Verbindung wird, wie bereits früher angegeben, durch Erhitzen von 4-Chlorlutidincarbonsäureester (5 g) mit 50procentigem wässrigen Hydrazinhydrat (15 g) im Einschmelzrohr auf 150° erhalten und scheidet sich grösstentheils schon beim Erkalten des Rohres in gelben Krystallblättchen aus. Den Rest erhält man durch Eindampfen des wässrigen Rohrinhalts. Man darf die Temperatur nicht höher steigen lassen als oben angegeben, da man sonst leicht lösliche grüne Reductionsproducte erhält.

Die Krystalle des Lutidonopyrazolons enthalten 2 Mol. H₂O, das sie zum Theil schon beim Liegen an der Luft, rascher und vollständig im Vacuumexsiccator abgeben.

Von Derivaten dieser Verbindung wurden noch dargestellt:

Salzsaures Salz, C₈H₉N₃O, HCl. Dasselbe scheidet sich aus einer Lösung des Lutidonopyrazolons in verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit von selbst aus und bildet weisse, glänzende Krystalle.

0,7279 g gaben 0,5185 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	17,79	17,59

¹⁴⁾ Früher als Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid bezeichnet.

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich.¹⁵⁾

Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9N_3O, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet rothe durchsichtige Krystalle, die beim Erhitzen nicht schmelzen; es ist schon früher beschrieben.

Das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_8H_9N_3O, HgCl_2$, krystallisiert aus einem warmen Gemisch der salzsauren Lösung des Lutidonopyrazolons mit wässrigem Quecksilberchlorid nach langem Stehen in büschelförmig vermengten, farblosen, langen Nadeln.

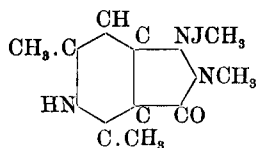
0,2013 g gaben 0,1080 HgS.
0,1836 g „ 0,1194 AgCl.

	Ber.	Gef.
Hg	46,08	46,25
Cl	16,36	16,07

Das Quecksilberchloridsalz schmilzt glatt bei 240°. Es ist nicht ohne Interesse, dass das dem Lutidonopyrazolon ähnlich zusammengesetzte Hydrazinbenzoesäureanhydrid ein gleich zusammengesetztes Doppelsalz bildet, das auch ähnlich krystallisiert.

Erhitzt man das Lutidonopyrazolon mit Jodmethyl im Ueberschuss 6 Stunden auf 150°, so lagert sich nicht allein Jodmethyl an das unbesetzte Stickstoffatom an, sondern es wird auch das Wasserstoffatom des NH durch Methyl ersetzt.

Dieses *Jodmethylat des Lutidonomethylpyrazolons*,



¹⁵⁾ Diese und die folgenden Salze sind untersucht von Ludwig Krietemeyer: Ueber Alkylchlorindazole des Lutidins und über Naphtylhydrazinodimethylnicotinsäure. Inauguraldissertation Rostock 1904.

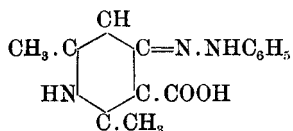
krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 254—255°.

0,0974 g gaben 0,0716 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	39,81	39,72

Wendet man zu geringe Menge von Jodmethyl an, so erhält man ein in Alkohol leichter lösliches, niedriger schmelzendes Jodmethylat, das zu wenig Jod ergab.

Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure,



Diese Säure wird durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Phenylhydrazin (2 Mol.-Gew.) und Chlorlutidin-carbonsäureester (1 Mol.-Gew.) erhalten. Am einfachsten verfährt man, indem man, wie früher angegeben, kleine Mengen dieses Gemisches über der directen Flamme erhitzt und nach eingetretener heftiger Reaction die Masse mit Wasser auszieht. Man erhält die Säure so als feines gelbes Pulver, und zwar von 5 g des Esters 3 g Säure. In besserer Ausbeute gewinnt man dieselbe, indem man 10 g des Gemisches mit 15 g Alkohol im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten des Rohres findet man dann die Säure in langen, nadel-förmigen Krystallen abgeschieden, die man nur abzu-filtriren und mit kaltem Alkohol zu waschen braucht. Den Rest der Säure erhält man durch Verdunsten des Filtrats, im Ganzen etwa 5 g.

Am zweckmässigsten ist es aber, das Gemisch gleicher Theile des Esters und Phenylhydrazins in einem *offenen* Kölbchen im Wasserbade längere Zeit, etwa 8 Stunden, zu erhitzen. Das anfangs dünnflüssige Ge-misch wird dabei immer dickflüssiger und erstarrt zu-letzt ganz zu einer festen Masse, die man mit heissem

Wasser auszieht. Die so abgeschiedene Säure hat meistens eine etwas dunklere Färbung als die nach der ersten Methode erhaltene, zeigt aber den richtigen Schmelzpunkt. Das Filtrat wird zuerst mit Alkali erwärmt, um den sich stets so bildenden, unten beschriebenen Ester der Säure zu verseifen, und dann bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure versetzt, wobei noch eine erhebliche Menge der Säure ausfällt. Man erhält so aus 5 g des Esters gegen 7 g Säure.

Die Phenylhydrazonlutidincarbonsäure, deren Analyse schon früher mitgetheilt worden ist,⁶⁾ bildet dunkelgelbe Prismen oder, fein vertheilt, ein hellgelbes Pulver, schmilzt bei 176° und ist schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, leicht in wässrigen Alkalien und heisser Salzsäure unter Salzbildung löslich. Erhitzt man die alkoholische Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd, so wird letzteres langsam reducirt, wobei aber ein grosser Theil der entstandenen Verbindung sich mit dem überschüssigen Quecksilberoxyd vereinigt. Filtrirt man nach einiger Zeit, so hinterlässt das Filtrat beim Verdunsten wenig eines gelben Körpers, der der Phenylhydrazonlutidincarbonsäure sehr ähnlich sieht, aber erst bei 288° schmilzt. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln und gab nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs, den eine Azoverbindung, deren Bildung vermuthet werden konnte, enthalten hätte. Während eine Benzolazolutidincarbonsäure der Formel $C_{14}H_{13}N_3O_2$ entspricht, führte eine Stickstoffbestimmung zu der Formel $C_{14}H_{13}N_2O_2$.

0,0892 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 7° und 771 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	11,61	11,53

Erhitzt man die Phenylhydrazonlutidincarbonsäure auf 130—140°, so entsteht unter Abgabe von Wasser das Phenylhydrazonlutidincarbonsäureanhydrid oder Lutidonophenylpyrazolon als dunkelgelbes Pulver. Dasselbe

schmilzt bei 233—234⁰ und geht leicht unter Aufnahme von Wasser wieder in die Säure über.⁶⁾

Das *salzsaure Salz* $C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$ ist schon früher beschrieben. Das *Platindoppelsalz* $(C_{14}H_{15}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ fällt aus der salzsauren Lösung der Säure in hellgelben Nadeln und zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

0,2025 g gaben 0,0421 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,79	21,10

Der *Ester* der Säure $C_{13}H_{14}N_3COOC_2H_5$ ist das erste Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Chlorlutidincarbonsäureester und wird leicht erhalten, indem man das Gemisch beider Körper nach gleichen Theilen, wie oben bei der Darstellung der Säure angegeben, auf dem Wasserbade, jedoch nur etwa 3 bis 4 Stunden erhitzt. Die feste Masse wird dann mit Wasser ausgezogen, wobei der Ester als salzsaures Salz in Lösung geht, während die gebildete Säure zurückbleibt. Man versetzt das Filtrat mit Natriumcarbonat im Ueberschuss, wäscht den meist ölig abgeschiedenen Ester gut mit Wasser, um das anhängende Phenylhydrazin zu entfernen und löst ihn dann in warmem Aether. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Thon abgepresst und dann nochmals aus Aether umkrystallisirt.

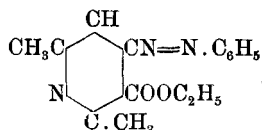
0,1628 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 5⁰ und 771 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,73	14,72

Der Ester krystallisirt in schönen, weissen oder, falls die Krystalle sehr dick sind, schwach gelb gefärbten Prismen, die zerrieben immer ein weisses Pulver geben, und schmilzt bei 141⁰. Er ist leicht löslich in Alkohol und in warmem Aether, sowie unter Salzbildung in verdünnter Säure. Durch Natriumcarbonat wird er hieraus unverändert wieder abgeschieden; durch Erhitzen mit Natronlauge geht er unter Verseifung in Lösung, so dass

nun durch Essigsäure die Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure gefällt wird.

Benzolazolutidincarbonsäureester,

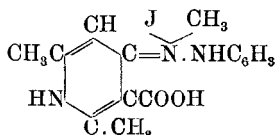


Erwärmt man die alkoholische Lösung des Phenylhydrazonlutidoncarbonsäureesters mit gelbem Quecksilberoxyd, so färbt sich dieselbe sofort tief roth, indem das Quecksilberoxyd eine dunkle Farbe annimmt. Verdunstet man das Filtrat, nachdem man das Erhitzen so lange fortgesetzt hat, bis neu hinzugefügtes Quecksilberoxyd nicht weiter verändert wird, so erhält man den Ester als rothe, krystallinische Masse, die zweimal aus reinem Aether umkrystallisirt wird.

0,1512 g gaben 18 ccm Stickgas bei 5° und 770 mm Druck.		
	Ber.	Gef.
N	14,84	14,68

Der Ester bildet dunkelrothe Nadeln und ist sehr beständig. Er schmilzt bei 78° und bildet stärker erhitzt einen gelbrothen Dampf, der sich beim Erkalten zu feinen, rothen Kryställchen condensirt. Durch Erhitzen mit wässrigen Alkalien wird er sehr schwer, mit alkoholischem Alkali leichter verseift.

Jodmethylat der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure,



Diese Verbindung erhält man leicht durch 4 stündiges Erhitzen der Säure mit überschüssigem Jodmethyl auf 150° oder 12 stündiges Erhitzen im Wasserbade. Der Rohrinhalt wird mit Aether abgospült und aus heissem Alkohol unter Zusatz von Aether oder auch aus heissem

Wasser umkrystallisirt. Schneller erhält man die Verbindung, indem man die Säure mit überschüssigem Dimethylsulfat einige Minuten zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung in nicht zu viel Wasser giesst, bis zur Zerstörung des nicht verbrauchten Dimethylsulfates erwärmt und eine conc. Lösung von Jodkalium im Ueberschuss hinzufügt. Das Jodmethylat scheidet sich dann sofort aus und wird wie oben angegeben gereinigt.

Die Analyse dieses Jodmethylates gab stets für obige Formel etwas zu viel Jod, stimmt aber genau auf eine Verbindung von 2 Mol. des Jodmethylats weniger 1 Mol. Wasser, die derart entstanden sein kann, dass das Hydroxyl des Carboxyls aus einem Molekül mit einem Wasserstoffatom des Restes NHC_6H_5 aus dem anderen Molekül als Wasser ausgetreten ist.

- I. 0,3748 g (aus Alkohol) gaben 0,2256 AgJ.
 II. 0,6236 g („ „) „ 0,3758 „
 III. 0,3350 g („ Wasser) „ 0,2030 „

Berechnet für



Gefunden

	Gefunden		
	I	II	III
J	31,82	32,56	32,74

Das Jodmethylat krystallisirt in schwach gelben Blättchen und schmilzt bei 288° . Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

Jodäthylat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Dasselbe wird am besten durch 12 stündiges Erhitzen der Säure mit überschüssigem Jodäthyl im Wasserbade erhalten und aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt. Es ergab bei der Analyse für obige Formel richtige Werthe.

0,1419 g gaben 0,0815 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,75	31,00

Das Jodäthylat bildet breite hellgelbe Nadeln, die sich leicht zu Büscheln vereinigen und schmilzt bei 218°.

Das *Jodpropylat*, $C_{14}H_{15}N_3O_2, C_3H_7J$, wird in entsprechender Weise erhalten, doch muss man das Erhitzen 24 Stunden lang fortsetzen, um eine vollständige Vereinigung zu erzielen.

0,2334 g gaben	0,1300 AgJ.	
	Ber.	Gef.
J	29,74	30,07

Die Verbindung krystallisirt ebenfalls in gelben Nadeln und schmilzt bei 207°.

Chlorbenzylat, $C_{14}H_{15}N_3O_2, C_6H_5CH_2Cl$, wird ebenso durch Erhitzen der Säure mit überschüssigem Benzylchlorid erhalten und durch Abspülen der entstandenen Krystalle mit Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether gereinigt.

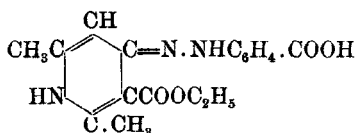
0,2050 g gaben	0,0789 AgCl.	
	Ber.	Gef.
Cl	9,25	9,51

Die Verbindung bildet weisse Blättchen und schmilzt bei 252°. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Bromphenacylat, $C_{14}H_{15}N_3O_2, C_6H_5COCH_2Br$. Phenacylbromid lagert sich ebenso leicht wie Benzylchlorid beim Erhitzen im Wasserbade an die Phenylhydrazonlutidonocarbonsäure an. Das Bromid wurde im Ueberschuss angewandt und Alkohol als Verdünnungsmittel hinzugefügt. Der in schönen Krystallen abgeschiedene Körper wurde mit Aether abgespült und dann wiederholt aus Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1889 g gaben	0,0789 AgBr.	
	Ber.	Gef.
Br	17,55	17,73

Die Verbindung bildet weisse, durchsichtige Prismen, schmilzt bei 288° und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

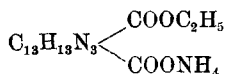
o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester,¹⁶⁾

Diese Verbindung, die ihrer Farbe nach ein Lutidon-derivat ist, aber meist in der Hydrazidform reagirt, sowie deren Anhydrid bilden sich bei der Condensation des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters mit *o*-Hydrazinbenzoësäure, die nach dem Verfahren von E. Fischer aus Anthranilsäure dargestellt war. Zur Ausführung der Reaction werden gleiche Molekulargewichte beider Körper in einem Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 200° erhitzt. Die Reactionstemperatur liegt zwar schon bei 140° , jedoch erhält man bei 200° eine bessere Ausbeute. Die Condensation vollzieht sich so, dass zuerst unter Abgabe von Salzsäure der *o*-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester entsteht, der dann weiter unter Abspaltung von Wasser und Alkohol in das unten beschriebene Anhydrid übergeht (siehe die Einleitung). Letzteres ist in Alkohol fast unlöslich, während sich die erst genannte Verbindung leicht in diesem löst. Man zieht daher das Reactionsproduct mit heissem Alkohol aus und versetzt die Lösung mit Ammoniak, wobei sich das Ammoniumsalz der Säure, welches das Ammonium in dem Benzoësäurerest enthält, ausscheidet. Dieses Salz, das in kaltem Wasser wenig löslich ist, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es wird dann auf 190° erhitzt, wobei es unter Aufblähen sein gesamtes Ammoniak abgibt; der Rückstand wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Durch directe Krystallisation aus der alkoholischen

¹⁶⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden untersucht von Dietrich Reinighaus: Ueber die *o*- und *m*-Phenylhydrazin-carbonsäuren des Dimethylnicotinsäureesters und deren Derivate. Inaugural-Dissert. Rostock 1906.

Lösung, die durch Ausziehen des Condensationsproductes erhalten wurde, gewinnt man die Säure nur schwer rein, indem man die durch theilweises Verdunsten concentrirte Lösung längere Zeit kalt stellt.

Die Analyse des Ammoniumsalzes



ergab:

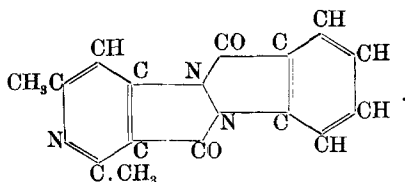
0,1380 g gaben 0,3015 CO₂ und 0,0772 H₂O.
0,2110 g „ 28,6 cem Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	58,98	59,24
H	6,35	6,23
N	16,18	16,28

Das Salz bildet ein rothgelbes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 189—190°, wobei es, wie angegeben, das Ammoniak verliert; der Rückstand wird dann wieder fest und schmilzt aufs neue bei 285°, indem er in das Anhydrid übergeht.

Die *o*-Carboxylphenylhydrazonlutidincarbonsäure krystallisirt in orangefarbenen Nadelchen, sintert bei 280° und schmilzt unter Abgabe von Wasser und Alkohol bei 285°, dem Schmelzpunkte des Anhydrids. Sie ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

Lutidinobenzobisisopyrazolon,
o-Carboxylphenylhydrazinolutidincarbonsäureanhydrid,



Diese Verbindung, deren Constitution schon in der Einleitung besprochen ist, bildet, wie oben angegeben, den in Alkohol unlöslichen Theil des Condensations-

productes von 4-Chlorlutidincarbonsäureester und Hydrazinbenzoësäure und ist zugleich der Hauptbestandtheil desselben. Sie wird rein erhalten, indem man diesen unlöslichen Theil in verdünnter Salzsäure löst und das Filtrat durch Neutralisiren mit Natronlauge fällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Man kann die Verbindung nicht umkrystallisiren, da sie in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Säuren, unlöslich ist.

- I. 0,1630 g gaben 0,4075 CO₂ und 0,0630 H₂O.
 0,1387 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.
 II. 0,1900 g „ 0,4714 CO₂ und 0,0775 H₂O.
 0,1683 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 17° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	67,92	68,18	67,67
H	4,15	4,35	4,56
N	15,84	15,52	15,86

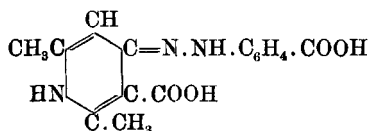
Das Lutidinobenzobisisopyrazolon bildet ein hellrosafarbiges krystallinisches Pulver, das bei 285° schmilzt und bei 300° unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Es ist als solches nur in Chloroform etwas löslich, unter Salzbildung leicht in Salzsäure und beim Kochen unter Zersetzung in Natronlauge.

Das *salzsaure Salz*, C₁₅H₁₁O₂N₃, HCl, scheidet sich beim Erkalten der Lösung des Pyrazolons in wenig heisser, verdünnter Salzsäure beim Erkalten in bräunlichen, glänzenden Blättchen aus.

0,1424 g gaben 0,0700 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,77	12,15

Es schmilzt wie das Pyrazolon bei 285° unter Abgabe von Salzsäure und verliert diese auch schon beim Waschen mit Wasser.

o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäure,

Diese Säure (die wie der Ester leicht in der Hydrazidform reagirt) wird über das saure Natriumsalz erhalten, das durch Verseifung des eben beschriebenen Bispyrazolons entsteht. 1 Thl. des letzteren wird mit 4 Thln. 10 procentiger Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, bis völlige Lösung eingetreten ist. Wird die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, so fällt das saure Natriumsalz als schwefelgelbes Pulver aus; es wird zuerst aus wenig heissem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Versetzt man seine conc. wässrige Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich die Säure als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird.

0,2194 g gaben 0,4846 CO₂ und 0,1032 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	59,80	60,10
H	4,98	5,39

Die Säure krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln und ist in Aether und in Alkohol nicht, in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen giebt sie Wasser ab und schmilzt bei 285°, dem Schmelzpunkt des Anhydrids.

Das *salzsaure Salz*, C₁₅H₁₅O₄N₃, HCl, scheidet sich aus der Lösung der Dicarbonsäure in möglichst wenig heisser Salzsäure in kleinen, grauweissen Nadeln aus.

0,1075 g gaben 0,0462 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	10,38	10,62

Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und zeigt den Schmelzpunkt des Anhydrids.

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₅H₁₅O₄N₃, HCl)₂PtCl₄, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in goldgelben, glän-

zenden Blättchen; es ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich.

0,1182 g gaben 0,0232 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,31	19,62

Saures Natriumsalz, $C_{15}H_{14}O_4N_3Na + 2H_2O$. Das wie oben angegeben dargestellte Salz, das das Natriumatom in dem Benzoësäurerest enthält, krystallisirt in hellgelben Nadeln und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,4228 g verloren bei 105° 0,0440 H_2O und gaben 0,0806 Na_2SO_4 .

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	10,02	10,41
Na	7,12	6,91

Das *saure Baryumsalz*, $(C_{15}H_{14}O_4N_3)_2Ba$, scheidet sich aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung des sauren Natriumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,2274 g gaben 0,0712 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
Ba	18,64	18,43

Es bildet gelbe Nadeln und ist wasserfrei.

Das *saure Silbersalz*, $C_{15}H_{14}O_4N_3Ag$. Versetzt man eine Lösung des sauren Natriumsalzes mit Silbernitrat, so scheidet sich das Silber als blassgelber, unlöslicher Niederschlag sofort ab.

0,2410 g gaben 0,0644 Ag.

	Ber.	Gef.
Ag	26,49	26,71

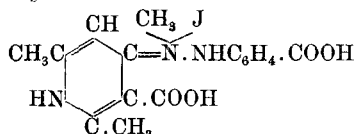
Monoäthylester, $C_3H_{10}O_2N_3 \cdot C_6H_4COOC_2H_5$. Diese mit dem 4-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester isomere Verbindung wurde durch Einwirkung von Jodäthyl auf das eben beschriebene Silbersalz erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,0580 g gaben 0,1326 CO₂ und 0,0318 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	62,01	62,21
H	5,81	6,13

Der Ester bildet rein gelbe Nadelchen und ist durch seine Farbe, sowie durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol von dem isomeren Ester mit dem Aethoxyl in dem Lutidinrest verschieden. Beim Erhitzen geht er wie dieser in das Lutidinobenzobisisopyrazolon über und schmilzt daher bei 285°. Aus dem Zusammenhang dieses Esters mit den beschriebenen Salzen geht hervor, dass diese das Metall in dem Benzoësäurerest enthalten.

Das Jodmethylat



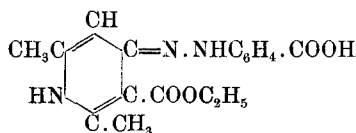
wird durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Jodmethylat auf 100° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Einleiten von Schwefeldioxyd gereinigt.

0,1343 g gaben 0,0746 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,60	30,01

Es krystallisirt in weissen Nadeln, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und schmilzt bei 211°.

m-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester,



Man erhält diesen Körper entsprechend der *o*-Verbindung durch Erhitzen von *m*-Hydrazinbenzoësäure mit der molekularen Menge von 4-Chlorlutidincarbonsäureester auf 160°, bei welcher Temperatur die Reaction

unter Aufschäumen energisch erfolgt. Nach dem Erkalten wird das Product mit Wasser ausgezogen und der Rückstand durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällern mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

0,1332 g gaben 0,3044 CO₂ und 0,0684 H₂O.

0,2051 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 12° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	62,01	62,35
H	5,82	5,74
N	12,80	12,83

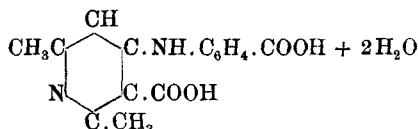
Die Verbindung bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, ist als solche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt über 300° unter Zersetzung. In Salzsäure sowie in Natronlauge löst sie sich unter Salz- bildung.

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₅H₁₄O₄N₂, HCl)₂PtCl₄, kry- stallisirt aus der salzsauren Lösung der Säure auf Zu- satz von Platinchlorid allmählich in kleinen, goldgelben Krystallen; es schmilzt bei 218° unter Zersetzung und ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

0,1052 g gaben 0,0213 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,90	20,24

m-Carboxylphenylamidolutidincarbonensäure,



In dem oben angegebenen wässrigen Auszuge des Condensationsproductes von *m*-Hydrazinbenzoësäureester und 4-Chlorlutidincarbonensäureester ist diese bei der Heftigkeit der Reaction unter Abspaltung von Ammonik gebildete Verbindung als Nebenproduct enthalten. Man verdampft den Auszug zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser unter Zusatz von Thier-

kohle wiederholt um. Die Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 105° entweichen.

0,2686 g gaben 0,5474 CO₂ und 0,1400 H₂O.

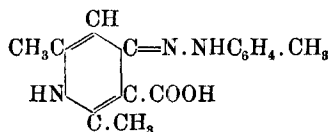
0,1610 g „ 11,5 ccm Stickgas bei 14° und 763 mm Druck.

0,4320 g verloren bei 105° 0,0470 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	55,86	55,58
H	5,63	5,83
N	8,72	8,53
H ₂ O	11,17	10,88

Die Säure bildet feine, weisse Nadelchen, schmilzt bei 234° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Durch Condensation von m-Amidobenzoësäure mit dem 4-Chlorlutidincarbonsäureester konnte dieselbe Verbindung erhalten werden.

p-Tolyldiazonlutidincarbonsäure,¹⁷⁾



Diese Säure wird nach der zuerst angegebenen Methode zur Darstellung der entsprechenden Phenylverbindung durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Chlorlutidincarbonsäureester und 2 Mol.-Gew. p-Tolyldiazin erhalten. Die durch Wasser abgeschiedene Säure wird entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Sie wird sich zweifellos auch nach den anderen für die Phenylverbindung angegebenen Methoden gewinnen lassen.

I. 0,1310 g (aus Alkohol krystallisirt) gaben 0,3201 CO₂ und 0,0736 H₂O.

0,1525 g gaben 20 ccm Stickgas bei 12° und 760 mm Druck.

¹⁷⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden von B. nno v. Ghel untersucht. Ueber die o- und p-Tolyldiazinodimethylnicotinsäuren und deren Derivate. Rostock 1904.

II. 0,1616 g (durch Fällung gereinigt) gaben 0,3988 CO₂ und 0,0841 H₂O.

0,1423 g gaben 19,9 cem Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	66,39	66,20	66,46
H	6,27	6,28	5,81
N	15,53	15,66	15,83

Die Säure bildet ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver, schmilzt bei 283° und gibt auch bei 130° kein Wasser ab, geht also nicht in ein Anhydrid über. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und in wässrigen Alkalien sowie in Säuren.

Der *Ester* dieser Säure, C₁₄H₁₆N₃COOC₂H₅, im Vergleich mit dem leicht entstehenden Ester der entsprechenden o-Tolylverbindung von Interesse, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhalten. Letzteres erhielt ich durch Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisirten alkoholischen Lösung der Säure als hellgelben voluminösen Niederschlag; es wurde getrocknet und mit überschüssigem Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Der Ester wird mit heissem Aether ausgezogen und aus einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol umkrystallisirt.

0,0891 g gaben 11 cem Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,05	14,50

Der Ester bildet weissgelbe, filzige Nadeln, schmilzt bei 154° und ist unlöslich in Wasser, sowie in wässrigen Alkalien.¹⁸⁾

Das *salzsaure Salz*, C₁₅H₁₇N₃O₂·HCl+H₂O, wird leicht durch Auflösen der Säure in heisser verdünnter Salzsäure erhalten und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen, gelblich-weissen Nadeln. Es schmilzt

¹⁸⁾ Der Ester wird sich besser nach der bei der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure angegebenen Methode erhalten lassen.

bei 270° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Salzsäure schwer löslich.

0,1882 g verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0114 H₂O.

0,2787 g der wasserhaltigen Substanz gaben 0,1187 AgCl.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	5,54	6,05
Cl	10,81	10,50

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₅H₁₇N₃O₂, HCl)₂PtCl₄, scheidet sich aus einer Lösung der Säuren in alkoholischer Salzsäure in Nadeln aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

0,1652 g gaben 0,0335 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,48	20,29

Es bildet gelbbraune Nadeln und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Quecksilberdoppelsalz, C₁₅H₁₇N₃O₂, HgCl₂. Versetzt man eine heisse, wässrige, salzsäurehaltige Lösung der Säure mit wässrigem Quecksilberchlorid, so scheidet sich das Quecksilberdoppelsalz nach einiger Zeit in weissen Nadeln ab. Es schmilzt bei 131°.

0,1541 g gaben 0,0786 AgCl.

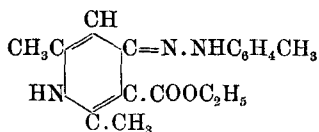
	Ber.	Gef.
Cl	13,13	12,62

Das *Jodmethylat*, C₁₅H₁₇N₃O₂, JCH₃, wird wie das der Phenylverbindung erhalten: Erhitzen der Säure mit überschüssigem Jodmethyl während 12 Stunden im Wasserbade; durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether wird es gereinigt.

0,2113 g gaben 0,1220 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,70	31,09

Das Jodmethylat bildet hellgelbe Blättchen, schmilzt bei 236° und ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

o-Tolyldiazonlutidoncarbonsäureester,

Dieser Ester bildet sich direct bei der Einwirkung von *o*-Tolyldiazon auf den Chlorlutidincarbonsäureester.

Zur Ausführung der Reaction verfährt man ganz wie bei der Darstellung der *p*-Tolyldiazonlutidoncarbonsäure. Wie dort tritt auch hier bei dem Erhitzen der Componenten eine heftige Reaction unter lebhaftem Aufschäumen ein, indem eine harzartige Masse entsteht, die in verdünnter Essigsäure gelöst wird. Nach dem Erkalten versetzt man mit 10procentiger Natronlauge, wobei sich der Ester als hellgelbe, ölige Masse abscheidet, die durch Reiben mit einem scharfen Glasstab allmählich erstarrt und dann aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt wird. Man muss dabei längeres Kochen vermeiden, da sich die Verbindung sonst leicht roth gefärbt ausscheidet. Wahrscheinlich erhält man den Ester mit viel besserer Ausbeute, wenn man die Componenten im offenen Kölbchen im Wasserbade auf einander wirken lässt, wie es bei der Phenylverbindung angegeben.

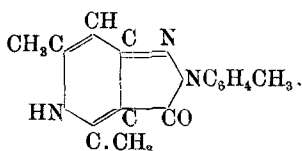
0,1525 g gaben 0,3801 CO₂ und 0,1042 H₂O.

0,2218 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 13° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	68,20	67,96
H	7,02	7,64
N	14,05	14,34

Der Ester bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 108° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren, sowie bei längerem Erhitzen unter Verseifung in wässrigen Alkalien.

Lutidono-o-tolylpyrazolon
(*o*-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäureanhydrid),



Leitet man in eine durch Verseifung des Esters erhaltene Lösung Kohlensäure, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der nicht die zugehörige Säure, sondern deren Anhydrid oder das oben genannte Lutidono-pyrazolon darstellt. Zur Reinigung wird der getrocknete Niederschlag aus heissem Chloroform umkrystallisirt; man trocknet die Krystalle bei 105°, da sie leicht etwas Chloroform zurückhalten.

0,1505 g gaben 0,3932 CO₂ und 0,0816 H₂O.

0,1302 g „ 18,99 ccm Stickgas bei 15° und 739 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,10	71,27
H	5,90	6,06
N	16,60	16,67

Das Lutidono-*o*-tolylpyrazolon bildet gelbe Nadeln und ist leicht löslich in heissem Chloroform und in Essigsäure, nicht in Wasser. Es ist bei 310° noch nicht geschmolzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur; es ist ferner löslich in wässrigen Alkalien und in verdünnten Säuren. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich auch bei längerem Stehen festes salzsaures Salz nicht ab, während eine solche Lösung der *p*-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäure sehr leicht Krystalle des Hydrochlorats absetzt. Umgekehrt krystallisirt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Quecksilberchlorid sofort das

Quecksilberchloridsalz, C₁₅H₁₅ON₃, HgCl₂, aus, während sich das Quecksilberchloridsalz der *p*-Säure nur allmählich abscheidet. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure.

0,1629 g gaben 0,0721 HgS.

	Ber.	Gef.
Hg	38,20	38,16

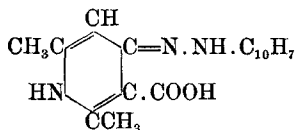
Es bildet weisse oder schwach röthlich gefärbte Nadeln und schmilzt bei 223°.

Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}ON_3, CH_3J$, wird wie das der p-Tolyldiazonlutidoncarbonsäure erhalten; es bildet hellgelbe Blättchen und schmilzt bei 268°.

0,2556 g gaben 0,1521 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,33	32,12

β-Naphtylhydrazonolutidoncarbonsäure,¹⁵⁾



Diese Säure wird ganz wie die p-Tolylverbindung unter Anwendung von *β*-Naphtylhydrazin dargestellt. Sie ist zuerst harzig und dunkel gefärbt und muss durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden, bis der Niederschlag gelb erscheint. Zuletzt wird sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde sie bei 110° getrocknet, da sie 1 Mol. Alkohol zurückhält.

0,8461 g verloren bei 105—110° 0,109 g Alkohol.

	Ber.	Gef.
C_2H_5OH	12,88	13,03

0,1361 g der alkoholfreien Substanz gaben 0,3494 CO_2 und 0,0662 H_2O .

0,1514 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	70,29	70,02
H	5,59	5,45
N	13,70	13,50

Die Säure bildet rein gelbe Nadeln, schmilzt bei 288° und gibt beim Erhitzen kein Anhydrid.

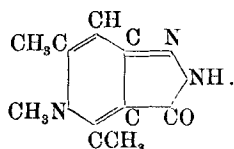
Salzsaures Salz, $C_{19}H_{17}N_3O_2, HCl$. Erhitzt man die Säure mit verdünnter Salzsäure, so geht sie in das salzsaure Salz über, das sich in der Flüssigkeit nicht löst. Nach dem Abfiltriren und vorsichtigen Auswaschen mit Wasser ist es rein.

0,1702 g gaben nach Carius 0,0738 AgCl.

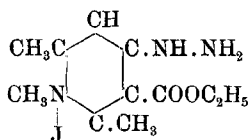
	Ber.	Gef.
Cl	10,33	10,69

b) Methyllutidonopyrazolone.

Methyllutidonopyrazolon,



Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Jodmethylat des Hydrazinolutidincarbon säureesters



wird erhalten, indem man 10 g des 4-Chlorlutidincarbon säureesterjodmethylenates in wenig Wasser löst und 3,6 g 50 procentige Hydrazinhydratlösung hinzufügt, wobei lebhaftere Erwärmung eintritt. Man erhitzt das Ganze dann so lange im Wasserbade, bis die anfangs röthliche Farbe der Flüssigkeit in hellgelb übergegangen ist. Beim Erkalten krystallisirt das Salz aus; es wird durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel heissem mit etwas wässriger Jodwasserstoffsäure versetztem Wasser gereinigt. Der Säurezusatz ist nothwendig, weil das Salz sonst theilweise hydrolysirt wird und dann zu wenig Jod bei der Analyse ergiebt.

0,3968 g gaben 0,2677 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	36,18	36,40

Das Salz bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 247° und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit nicht zu viel Natronlauge, so scheidet sich das Methyl-lutidonopyrazolon als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Zur Darstellung desselben werden auch zweckmässig die oben bei der Gewinnung des jodwasserstoffsäuren Salzes erhaltenen Mutterlaugen angewandt, die man ohne Weiteres mit Natronlauge versetzt.

Das Pyrazolon krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

0,3237 g verloren bei 105° 0,0939 H_2O .

	Ber.	Gef.
4 H_2O	28,91	29,00

0,1324 g der getrockneten Substanz gaben 0,2959 CO_2 und 0,0817 H_2O .

0,1275 g gaben 24,8 cem Stickgas bei 8° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	61,01	60,95
H	6,21	6,85
N	23,70	23,52

Das Methyl-lutidonopyrazolon bildet feine, gelbe, sich leicht zusammenballende Nadeln und schmilzt erst über 360° . Es löst sich schwer in kaltem, mässig leicht in heissem Wasser und leicht in Alkohol. Auch in Natronlauge ist es löslich, nicht dagegen in kohlen-säuren Alkalien. Von Säuren wird es leicht gelöst.

Das *salzsaure Salz*, $C_9H_{11}N_3O, HCl + H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung des Pyrazolons in verdünnter Salzsäure in weissen derben Krystallen und schmilzt erst über 360° unter Abgabe von Chlormethyl. Es verliert das Krystallwasser nicht im Exsiccator, aber beim Erhitzen auf 105° .

0,3764 g verloren bei 105° 0,0287 H_2O .

0,3279 g gaben 0,2050 $AgCl$.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	7,77	7,62
Cl	15,33	15,46

Das *Platindoppelsalz*, (C₉H₁₁N₃O, HCl)₂PtCl₄, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung des Pyrazolons in verdünnter Salzsäure, die mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt ist, in schönen braunrothen Nadeln aus, die erst über 360° schmelzen.

0,3456 g gaben 0,0864 Pt.

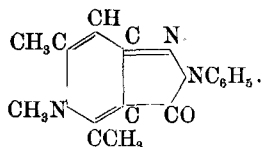
	Ber.	Gef.
Pt	25,52	25,18

Das *jodwasserstoffsäure Salz*, C₉H₁₁N₃O, HJ + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O, wird am einfachsten erhalten, indem man eine Lösung des Pyrazolons in verdünnter Salzsäure mit einer conc. Lösung von Jodkalium versetzt; es krystallisirt in langen weissen Nadeln, die sich leicht gelb bis gelbbraun färben. Es ist von dem oben beschriebenen Jodmethylat vom Schmelzp. 247° ganz verschieden. Beim Erhitzen verhält es sich wie das salzsaure Salz.

0,1838 g gaben 0,1329 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	38,25	38,65

Methyllutidonophenylpyrazolon,



Auch beim Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. des 4-Chlorlutidincarbonsäureesterjodmethylates (10 g) mit 2 Mol. Phenylhydrazin (7 g) tritt lebhaftere Erwärmung ein, indem sich glatt das Jodmethylat des Phenylhydrazinolutidincarbonsäureesters bildet. Man erhitzt noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade und versetzt dann den dickflüssigen Kolbeninhalt mit kaltem Wasser, wobei salzsaures Phenylhydrazin in Lösung geht, während das

genannte Jodmethylat bis auf geringe Mengen ungelöst bleibt. Es wird abfiltrirt und aus heissem Wasser, das mit etwas farbloser Jodwasserstoffsäure versetzt ist, umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,7469 g gaben 0,4084 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,81	29,54

Das Jodmethylat bildet dicke gelbrothe Prismen, schmilzt bei 203° und ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich sofort das Methyllutidonophenylpyrazolon als gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. 8,5 g des Jodmethylates ergaben 4,7 g des Pyrazolons, während sich 5,1 g berechnen.

0,1705 g gaben 0,4468 CO_2 und 0,0865 H_2O .

0,1488 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 10° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,14	71,40
H	5,92	5,63
N	16,60	16,41

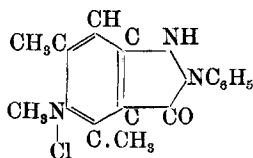
Das Methyllutidonophenylpyrazolon bildet gelbe derbe Krystalle, schmilzt bei 258° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in heissem Alkohol und in verdünnten Säuren.

Das *salzsaure Salz*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}, \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich beim Stehen einer Lösung des Phenylpyrazolons in heisser verdünnter Salzsäure in weissen Nadeln ab und schmilzt bei 255° . Es verliert beim Erhitzen zugleich mit dem Wasser Chlormethyl, indem Phenylhydrazonlutidonicarbonsäureanhydrid hinterbleibt.

0,2375 g verloren im Exsiccator neben Schwefelsäure 0,0372 H_2O und gaben 0,0980 AgCl.

	Ber.	Gef.
$3\text{H}_2\text{O}$	15,30	15,62
Cl	10,31	10,18

Dem oben angegebenen Verhalten beim Erhitzen entsprechend kommt dem Salz die Constitution



zu.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3O, HCl)_2PtCl_4$, fällt als gelbrother Niederschlag aus der salzsauren Lösung des Phenylpyrazolons und schmilzt erst über 360° .

0,2415 g gaben 0,0506 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	21,28	20,95

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{15}H_{15}N_3O, HJ + 2H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung des Phenylpyrazolons in verdünnter Jodwasserstoffsäure in farblosen, leicht dunkel werdenden Nadeln und schmilzt bei 230° . Es verliert im Exsiccator nur die Hälfte des Wassers.

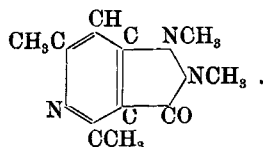
0,5552 g gaben 0,3108 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,24	30,50

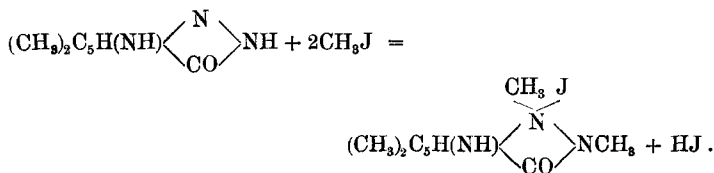
Das *Jodmethylat* wird durch Erhitzen des Methyl-lutidonophenylpyrazolons mit Dimethylsulfat über der directen Flamme, Lösen des Reactionsproductes in Wasser und Zusatz von Jodkalium erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in derselben Form wie das unten beschriebene Jodmethylat des Lutidinomethylisopyrazolons, enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt wie dieses wasserhaltig bei 145° , wasserfrei bei 220° .

c) Lutidinoalkylisopyrazolone.

Lutidinoantipyrine.

Lutidinodimethylisopyrazolon,

Die Untersuchung der Salze der weissen Verbindung, die durch Natronlauge oder Silberoxyd aus dem Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Lutidonopyrazolon entsteht, führte zu Zahlen, die nicht auf Derivate des Lutidinomethylpyrazolons oder des Hydrazinomethyllutidoncarbonsäureanhydrids, wie wir diese Verbindung früher nannten, stimmten, sondern auf das Lutidinodimethylpyrazolon. Eine erneute Analyse dieser Verbindung selbst bestätigte diese Formel, so dass also, wie schon oben angegeben, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Lutidonopyrazolon sich nicht allein an das unbesetzte Stickstoffatom Jodmethyl anlagert, sondern auch die Gruppe NH in NCH₃ übergeht:



Die Verbindung wird genau wie früher angegeben erhalten, indem man das umkrystallisirte Jodmethylat entweder in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Silberoxyd behandelt, oder die Lösung des Jodmethylates mit einem sehr grossen Ueberschuss von hochconcentrirter Natronlauge versetzt. Im ersten Fall verdampft man das Filtrat vom Silberoxyd zur Trockne, zieht den Rückstand, der noch etwas Silberoxyd enthält, mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und kry-

stallisirt den Rückstand aus viel heissem Ligroïn um. Beim Verdunsten desselben erhält man dann farblose Krystalle der reinen Verbindung. Im zweiten Falle filtrirt man den voluminösen Niederschlag auf Glaswolle ab, trocknet denselben und krystallisirt ihn aus heissem Ligroïn um. Rascher erhält man das Lutidinodimethylpyrazolon, indem man das Lutidonopyrazolon mit einem Ueberschuss von Dimethylsulfat einige Stunden im Wasserbade oder einige Minuten auf der directen Flamme zum Sieden erhitzt, das Product mit Wasser bis zur völligen Lösung behandelt und dann mit einem Ueberschuss von hochconcentrirter Natronlauge versetzt.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung mit $3\text{H}_2\text{O}$.

0,1815 g verloren beim Trocknen 0,0403.

	Ber.	Gef.
H_2O	22,40	22,20

0,1705 g der getrockneten Substanz gaben 0,3923 CO_2 und 0,1122 H_2O .

0,1435 g der getrockneten Substanz gaben 25,8 ccm Stickgas bei 9° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	62,82	62,69
H	6,80	7,30
N	21,98	21,80

Das Lutidinodimethylisopyrazolon bildet weisse glänzende Prismen, schmilzt wasserhaltig bei 92° , wasserfrei bei 167° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer in heissem Ligroïn. Die wässrige Lösung reagirt ziemlich stark alkalisch. Es ist beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unzersetzt flüchtig.

Das *salzsaure Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}, \text{HCl}$, hinterbleibt beim Verdunsten einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Lutidinodimethylpyrazolons als krystallinische Masse, die bei sehr hoher Temperatur (über 360°) schmilzt und zugleich sublimirt.

0,2201 g gaben 0,1387 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	15,60	15,58

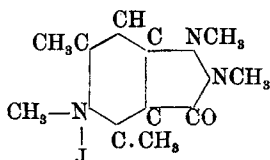
Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}N_3O, HCl)_2PtCl_4$. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu einer salzsauren Lösung des Lutidinodimethylpyrazolons scheidet sich kein Niederschlag aus, aber beim Verdunsten der Lösung krystallisiert das Platindoppelsalz in dicken, gelben Nadeln.

0,3012 g gaben 0,0740 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	24,62	24,56

Das Salz schmilzt bei 230°.

Das *Jodmethylat*¹⁹⁾



wird durch Erhitzen des Lutidinodimethylpyrazolons mit Jodmethyl auf 150° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

0,1653 g gaben 0,1158 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	38,13	37,81

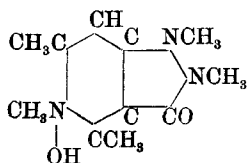
Es bildet derbe, leicht etwas gelb gefärbte Nadeln und schmilzt bei 276°. Das Salz ist identisch mit dem Jodmethylat des Methyllutidonomethylpyrazolons.

Fügt man zu der wässrigen Lösung des Jod- oder noch einfacher des Sulfatmethylates conc. Natronlauge, so erstarrt die gesammte Flüssigkeit sofort zu einer gelben, gallertartigen Masse, die auf Glaswolle abgesaugt und möglichst rasch im Vacuumexsiccator neben Schwefelsäure getrocknet wurde, da sie an der Luft leicht Kohlen-

¹⁹⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden von Herrn Thilo Mühlberg untersucht. (Ueber Alkyllutidonophenylpyrazolone und Derivate derselben. Inaug.-Diss. Rostock 1908.)

säure anzog. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde der Körper in feinen, gelben Nadeln erhalten, die halogenfrei waren, stark alkalisch reagirten und bei 224° unter Bräunung schmolzen. Fehling's Lösung wurde durch den Körper auch beim Erwärmen nicht reducirt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzte er sich unter Abgabe von Methylamin.

Ogleich dieser Körper bei der directen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen ergab, da er trotz aller Vorsicht Kohlensäure (die beim Lösen in Säure unter Aufbrausen entwich) angezogen hatte und wahrscheinlich auch Wasser enthielt, konnte doch aus seinem Verhalten gegen Säuren geschlossen werden, dass er die Zusammensetzung eines Methylammoniumhydroxydes des Lutidino-dimethylpyrazolons



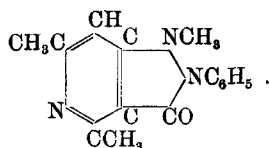
besass. Durch Auflösen in Salzsäure entstand nämlich das dieser Formel entsprechende Chlormethylat, wie durch die Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung der Base in rothgelben Flocken aus und wird aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann rothgelbe Krystalle und schmilzt unter Braunfärbung bei 255°.

0,2128 g gaben 0,2524 CO₂ und 0,0742 H₂O.

0,2188 g „ 0,0518 Pt.

	Ber.	Gef.
C	32,23	32,33
H	3,91	3,90
Pt	23,75	23,67

Ebenso wurde durch Jodwasserstoffsäure ein Salz erhalten, das denselben Schmelzpunkt (276°) zeigte, wie das direct hergestellte Jodmethylat.

Lutidinomethylphenylisopyrazolon.¹⁹⁾*Lutidinoantipyrin,*

Man erhält diese Verbindung sogleich sehr rein, wenn man zu einer wässrigen Lösung des Jodmethylates der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure Natronlauge hinzufügt; sie fällt in weissen, glänzenden Blättchen aus, die abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Ligroïn umkrystallisirt werden. Bequemer erhält man sie, indem man die Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit der doppelten der berechneten Menge Dimethylsulfat entweder kurze Zeit auf der directen Flamme oder besser längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit in Wasser giesst, das überschüssige Dimethylsulfat durch Erwärmen zerstört und die Lösung mit Natronlauge fällt. Das so erhaltene Lutidinomethylphenylpyrazolon ist meistens noch etwas gelb gefärbt, wird aber vollkommen weiss, wenn man die Ligroïnlösung mit Thierkohle kocht. Man erhält das Pyrazolon auch, wenn man eine stark alkalische Lösung der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Jodmethyl einige Zeit sich selbst überlässt.

0,1942 g gaben 0,5089 CO₂ und 0,1125 H₂O.

0,1748 g „ 23 ccm Stickgas bei 5° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,14	71,47
H	5,92	6,43
N	16,60	16,22

Das Lutidinomethylphenylpyrazolon schmilzt bei 154° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert destillirbar. Es krystallisirt in vollkommen weissen (nicht wie früher angegeben schwachgelben) schmalen Blättchen oder Nadeln und löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol und in Aether,

schwer in Ligroin. Die wässrige oder alkoholische Lösung reagiert deutlich alkalisch.

Aus heissem Wasser krystallisiert das Pyrazolon in weissen breiten Nadeln, die zu förmlichen Platten vereinigt sind und 12 Mol. H_2O enthalten. Die Krystalle geben das Wasser aber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch ab, so dass sie nach kurzem Liegen an der Luft viel weniger Wasser enthalten.²⁰⁾

0,2984 g verloren bei 105° 0,1362 H_2O .

	Ber.	Gef.
12 H_2O	46,05	46,97

Mit Säure bildet das Pyrazolon leicht gut krystallisierende Salze, in denen wahrscheinlich die Säure an das Lutidinstickstoffatom gebunden ist.

Das *salzsaure Salz*, $C_{15}H_{16}N_3O, HCl$, scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Pyrazolons in dichten Flocken aus und krystallisiert leicht aus alkoholischer Lösung.

0,2113 g gaben 0,1018 $AgCl$.

	Ber.	Gef.
Cl	12,26	11,91

Es bildet weisse glänzende Blättchen, schmilzt bei $286-287^\circ$ unter Braunfärbung und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{15}N_3O, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, scheidet sich aus einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Pyrazolons in feinen Krystallen aus, die aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden.

0,2031 g gaben 0,0421 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,87	20,77

Es bildet goldgelbe feine Nadelchen, und zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

²⁰⁾ Daraus erklärt sich die frühere Angabe, dass die Verbindung nur 3 Mol. H_2O enthalte (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 518 [1903]).

Das *jodwasserstoffsäure Salz*, $C_{15}H_{15}N_3O, HJ$, krystallisirt aus einer alkoholischen mit Jodwasserstoffsäure versetzten Lösung des Pyrazolons in gelblichen Blättchen und ist identisch mit dem Jodmethylat des Phenylhydrazonlutidoncarbonsäureanhydrids, jedoch ganz verschieden von dem Jodmethylat der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure.

0,2460 g gaben 0,1529 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,33	33,41

Es schmilzt bei 261° unter Zersetzung.

Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_3O, CH_3J$, entsteht durch Erhitzen des Lutidinomethylphenylisopyrazolons mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° , indem sich das Jodmethyl an das unbesetzte Stickstoffatom des Lutidins anlagert. Es wird leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten und enthält dann 1 Mol. Wasser.

0,3337 g verloren bei 100° 0,0150 H_2O .

0,3696 g gaben 0,2094 AgJ.

	Ber.	Gef.
H_2O	4,34	4,39
J	30,74	30,60

Die Krystalle dieses Jodmethylates haben die Eigenthümlichkeit, dass sie, an der Luft erwärmt, mit hörbarem Geräusch decrepitiren. Das Jodmethylat schmilzt wasserhaltig bei 145° , wasserfrei bei 220° und giebt das Jodmethyl sehr leicht, zum Theil schon beim Erhitzen mit Wasser ab. Im Vacuum wird in der Wärme alles Jodmethyl abgespalten, indem reines Lutidinomethylphenylpyrazolon hinterbleibt. Wird die conc. wässrige Lösung mit Natronlauge gekocht, so entsteht ähnlich wie bei dem Jodmethylat des Lutidonodimethylpyrazolons ein Körper von gelber Farbe, der wahrscheinlich ein Methylhydroxyd darstellt, aber noch viel leichter zersetzbar ist wie die entsprechende Verbindung des Lutidindimethylpyrazolons. Bei längerem Kochen mit Natron-

lauge wird das Lutidinomethylphenylpyrazolon zurückgebildet.

Das entsprechende *Chlormethylat*, $C_{15}H_{15}N_3O, CH_3Cl$, durch Behandeln der wässrigen Lösung des Jodmethylates mit Chlorsilber erhalten, bildet feine weisse Nadeln und krystallisirt ebenfalls mit 1 Mol. Wasser.

0,3348 g verloren bei 100° 0,0188 H_2O .

0,2022 g gaben 0,0876 $AgCl$.

	Ber.	Gef.
H_2O	5,59	5,61
Cl	10,73	10,67

Es schmilzt bei 174° und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das *Platindoppelsalz* $(C_{15}H_{15}N_3O, CH_3Cl)_2PtCl_4$ bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, goldgelbe Kryställchen und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

0,2366 g gaben 0,0482 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,55	20,38

Das *Jodäthylat*, $C_{15}H_{15}N_3O, C_2H_5J + H_2O$, wird, wie das Jodmethylat, unter Anwendung von Jodäthyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 200° . Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das sie leicht verlieren, so dass man bei der Analyse leicht etwas zu viel Halogen findet.

0,3214 g verloren bei 105° 0,0130 H_2O .

0,2008 g gaben 0,1125 AgJ .

	Ber.	Gef.
H_2O	4,21	4,04
J	29,74	30,25

Gegen Natronlauge verhält sich die Verbindung wie das Jodmethylat.

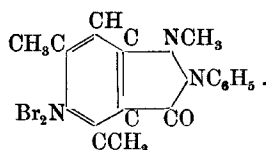
Das *Jodpropylat*, $C_{15}H_{15}N_3O, C_3H_7J$, krystallisirt ohne Wasser in Blättchen und schmilzt bei 270° .

0,2038 g gaben 0,1135 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,02	30,07

Auch aus dieser Verbindung regenerirt Natronlauge das Lutidinomethylphenylpyrazolon.

Dibromlutidinomethylphenylisopyrazolon,



Versetzt man eine Lösung des Lutidinomethylphenylpyrazolons in Eisessig mit Brom, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist, so scheidet sich das Bromid sofort in gelben, dichten Flocken aus. Es wird aus Eisessig umkrystallisirt.

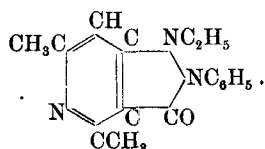
Da der Körper sehr leicht Brom abgibt, wurde bei der Analyse davon etwas zu wenig gefunden.

- I. 0,1936 g gaben 0,1743 AgBr.
 II. 0,1845 g „ 0,1659 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Br	38,74	38,11	38,26

Das Bromid bildet gelbrothe Nadelchen, schmilzt gegen 180° unter Zersetzung und giebt schon beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol Brom ab. Durch Natronlauge wird es völlig wieder in das reine Lutidinomethylphenylpyrazolon zurückverwandelt.

Versetzt man die Lösung des Lutidinomethylphenylpyrazolons in Eisessig mit einer ebensolchen von Jod, so scheiden sich rothe Nadelchen aus, die ein Perjodid darstellen, das bei etwa 182° schmilzt und den Analysen nach 4 Atome Jod enthält.

Lutidinoäthylphenylisopyrazolon,

Dieses Pyrazolon wird ganz wie die Methylverbindung durch Fällen einer Lösung des oben beschriebenen Jodäthylates der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Natronlauge erhalten und krystallisirt aus Ligroin in feinen weissen Nadeln.

0,1578 g gaben 0,4160 CO₂ und 0,0905 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	71,89	71,84
H	6,86	7,01

Die Verbindung schmilzt bei 132° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert. Die wässrige wie die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch.

Versetzt man die Eisessiglösung derselben mit einer Essiglösung von Brom, so fällt auch hier ein Dibromid C₁₆H₁₇N₃OBr₂ aus, das aus warmem Eisessig in dunkel-orangefarbenen Krystallen erhalten wird.

0,1433 g gaben 0,1182 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	36,98	37,47

Das Bromid verändert sich schon bei 120° und schmilzt bei 180°.

Das *Lutidinopropylphenylisopyrazolon*, C₁₇H₁₉N₃O, fällt leicht aus der Lösung des oben beschriebenen Jodpropylates der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure in feinen Nadelchen aus. Ebenso krystallisirt dieselbe aus Wasser, aus Ligroin dagegen in kleinen Rhomben, die wasserfrei sind. Es schmilzt bei 128°.

0,1672 g gaben 0,4456 CO₂ und 0,1012 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	72,59	72,68
H	6,76	7,39

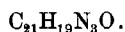
Das *Jodmethylat* dieses Pyrazolons $C_{17}H_{19}N_3O, CH_3J$ krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 228° .

0,1785 g gaben 0,0988 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,02	29,91

Durch Erhitzen mit Natronlauge wird aus dieser Verbindung das Lutidinopropylphenylisopyrazolon vom Schmelzp. 128° wieder regenerirt. Sie ist daher ganz verschieden von dem oben beschriebenen Jodpropylat des Lutidinomethylphenylisopyrazolons, woraus, wie schon in der Einleitung angeführt, hervorgeht, dass die Jodalkyle bei den Lutidinoalkylphenylpyrazolonen an das unbesetzte Stickstoffatom des Lutidins treten.

Lutidinobenzylphenylisopyrazolon,



Auch dieses Pyrazolon wird in bekannter Weise durch Fällung einer Lösung des Chlorbenzylates der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Natronlauge erhalten und krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln.

0,1599 g gaben 0,4510 CO_2 und 0,0820 H_2O .

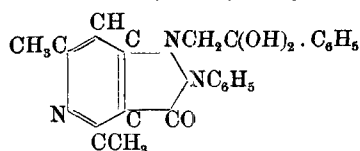
	Ber.	Gef.
C	76,59	76,92
H	5,77	6,26

Das Pyrazolon schmilzt bei 133° und ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Ligroïn und Aether löslich. Erhitzt man dasselbe mit Jodmethyl im Ueberschuss auf 100° , so bildet sich leicht *das Jodmethylat* $C_{21}H_{19}N_3O, CH_3J$, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt und bei 230° schmilzt.

0,1429 g gaben 0,0708 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,96	26,73

Dagegen vermag sich das Lutidinomethylphenylpyrazolon nicht mit Benzylchlorid zu vereinigen, ein weiterer Beweis, dass die beiden Alkyle nicht an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind.

Lutidinophenacylphenylisopyrazolon,

Ebenso wie ein Alkyl und ein Benzyl lässt sich auch ein Phenacyl in das Lutidinopyrazolon einführen, indem man die Lösung des oben beschriebenen Bromphenacylates der Phenylhydrazonolutidoncarbonsäure mit Natronlauge fällt. Es scheidet sich dabei ein Theil des Pyrazolons in dichten Flocken aus, während ein anderer Theil desselben beim Eindampfen des alkalischen Filtrates als Krystallpulver ausfällt. Zur Reinigung wird die Verbindung nicht aus Ligroin, sondern aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie enthält dann 3 Mol. Wasser, von denen zwei bei 105° entweichen, während das dritte Mol. ohne Zersetzung der Verbindung nicht zu entfernen ist.

0,2231 g verloren bei 105° 0,0194 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	8,75	8,69

0,2288 g der getrockneten Substanz gaben 0,5913 CO₂ und 0,1297 H₂O.

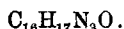
0,1588 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 14° und 763,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	70,59	70,72
H	5,61	6,29
N	11,84	11,76

Das Lutidinophenacylphenylpyrazolon bildet farblose durchsichtige Prismen und schmilzt aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 143°. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Pyrazolon nur mit 1 Mol. H₂O (bezw. mit dem Rest CH₂C(OH)₂C₆H₅) in kleinen farblosen Blättchen und schmilzt dann bei 180°. Auch die durch Erhitzen von 2 Mol. H₂O befreite Substanz zeigt diesen Schmelzpunkt. Bei der Destillation im luft-

verdünnten Raum bei 6—7 mm Druck geht das Pyrazolon unverändert als bernsteingelbe Masse über, die glasartig erstarrt und leicht zersplittert. Auch diese enthält in dem Phenacyl 1 Mol. H_2O , so dass dieses letzte Molekül Wasser nicht zu entfernen und als Constitutionswasser zu betrachten ist. Ebenso wie bei manchen Ketonsäuren und Derivaten derselben z. B. in dem Alloxan wird daher dieses Molekül Wasser als Hydroxyl, wie in der obigen Formel ausgedrückt, anzunehmen sein.

Lutidinomethyltolylisopyrazolon,¹⁷⁾



Versetzt man die wässrige Lösung der oben beschriebenen Jodmethylate der p- oder o-Tolylhydrazonlutidincarbonsäure mit Natronlauge, so fallen die entsprechenden Methyltolylpyrazolone aus, die nach dem Trocknen aus Ligroïn umkrystallisirt werden.

Die p-Verbindung krystallisirt in schneeweissen Blättchen aus Wasser, in Nadeln aus Ligroïn und schmilzt bei 145°.

0,1499 g gaben 0,3945 CO_2 und 0,0903 H_2O .

0,1155 g „ 15,50 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,92	71,77
H	6,36	6,73
N	15,73	15,22

Die o-Verbindung scheidet sich zuerst als Oel ab und wird am besten mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand erstarrt und wird aus Ligroïn umkrystallisirt.

Das Lutidinomethyl-o-tolylpyrazolon bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 132°.

0,1322 g gaben 0,3514 CO_2 und 0,0725 H_2O .

0,1153 g „ 16 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

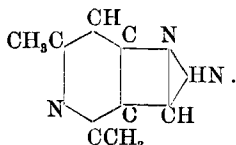
	Ber.	Gef.
C	71,92	72,41
H	6,36	6,13
N	15,73	15,88

In ihren sonstigen Eigenschaften entsprechen beide Verbindungen dem Lutidinomethylphenylpyrazolon.

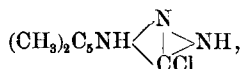
5. Indazole und Chlorindazole des Lutidins.

Die Chlorindazole des Lutidins wurden durch 6 stündiges Erhitzen der Hydrazonlutidoncarbonsäuren, die hier in der Hydrazidform reagiren, oder ihre Anhydride mit der 10 fachen Menge Phosphoroxychlorid auf 120° erhalten. Der hellbraune flüssige Rohrinhalt wurde dann in Eiswasser gegossen, die klare Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das ausgefällte Chlorindazol wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Lutidinoindazol,



Das entsprechende Chlorindazol



welches weisse Krystalle bildet und bei 265—266° schmilzt, ist schon früher beschrieben.⁶⁾

Das *salzsaure Salz*, $C_8H_8N_3Cl, HCl$, scheidet sich aus der Lösung der Chlorindazole in verdünnter Salzsäure in farblosen Krystallnadeln aus, welche durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit werden.

0,1482 g gaben 0,0960 AgCl.

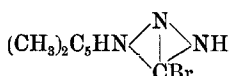
	Ber.	Gef.
Cl	16,2	16,4

Das Salz schmilzt bei 310°. Das Platindoppelsalz $(C_8H_8N_3Cl, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ fällt als röthlichgelber Niederschlag und wird aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt.

0,2198 g verloren bei 100° 0,0093 H₂O und hinterliessen beim Glühen 0,0534 Pt.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	4,45	4,23
Cl	25,22	25,35

Das *Lutidinobromindazol*¹⁷⁾



wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift unter Anwendung von 10 g Lutidonopyrazolon und 50 g Phosphoroxbromid erhalten und aus Benzol umkrystallisirt.

I. 0,1198 g gaben 0,0986 AgBr.

II. 0,2140 g „ 0,1766 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Br	35,34	34,9	35,14

Das Bromindazol bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 253° und ist etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

Während sich das Chlorindazol des Lutidins, wie schon früher⁶⁾ festgestellt, nicht ohne weitgehende Veränderung reduciren lässt, gelingt es leicht, das Bromindazol in das Indazol überzuführen.

5 g des Bromindazols wurden hierzu in 50 g Eisessig gelöst, 5 g Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugegeben und dann nochmals 25 g Eisessig und 4 g Zinkstaub zugesetzt. Nach beendeter Reaction wurde Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt, das Indazol mit Aether ausgeschüttelt und dann aus Aether umkrystallisirt. Das Indazol wurde so völlig halogenfrei erhalten.

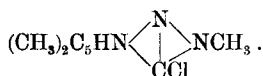
0,1017 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	28,57	28,20

Das Indazol des Lutidins bildet weisse zu Drusen vereinigte Nadeln, schmilzt bei 190° und löst sich leicht in Aether und Benzol, sowie in Säuren unter Salzbildung.

*Lutidinoalkylchlorindazole.*¹⁵⁾ Erhitzt man das Lutidinochlorindazol in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Alkyljodid und Kalihydrat vier Stunden am Rückflusskühler, so wird das Wasserstoffatom des NH durch Alkyl ersetzt. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das Alkylchlorindazol durch Aether ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel erhält man es rein. Die Lutidinalkylchlorindazole sind weisse, gut krystallisirende Körper, die viel niedriger schmelzen als das Lutidinchlorindazol selbst.

Lutidinmethylchlorindazol,



Weisse Nadeln. Schmelzp. 74°.

0,1602 g gaben 0,3232 CO₂ und 0,0744 H₂O.

0,1404 g „ 0,1010 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	55,24	55,02
H	5,11	5,20
N	18,15	17,73

Das Platindoppelsalz (C₉H₁₀N₃Cl, HCl)₂PtCl₄ krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen bei 240°.

0,1892 g gaben 0,0460 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	24,32	24,31

Das *Lutidinäthylchlorindazol*, C₁₀H₁₂N₃Cl, scheidet sich zuerst als Oel ab, das nur langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die durch Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Schmelzpunkt 118°.

0,1570 g gaben 0,3298 CO₂ und 0,0828 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	57,28	57,29
H	5,73	5,91

Das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_{12}N_3ClHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ bildet rothe Krystalle, bläht sich bei 219° auf und ist bei 224° geschmolzen.

0,4168 g verloren bei 110° 0,0108 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	2,13	2,59

0,4060 g des getrockneten Salzes hinterliessen 0,0952 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	23,5	23,44

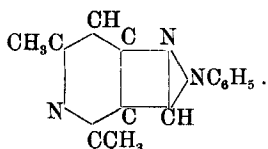
Lutidinobenzylchlorindazol, $C_{15}H_{14}N_3Cl$, wird ganz nach dem allgemeinen Verfahren unter Anwendung von Benzylchlorid erhalten und krystallisirt sehr leicht in weissen Nadeln und schmilzt bei 95° .

0,1460 g gaben 0,3541 CO_2 und 0,0599 H_2O .

0,1122 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

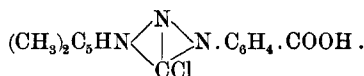
	Ber.	Gef.
C	66,29	66,14
H	4,42	4,59
N	15,47	15,61

Lutidinophenylindazol,



Diese Verbindung, sowie das zuerst dargestellte Lutidinophenylchlorindazol sind schon früher beschrieben.⁶⁾ Das Indazol krystallisirte mit $1H_2O$ und schmolz bei 154° , das Chlorindazol bei $179-180^\circ$. Von Derivaten desselben haben wir noch dargestellt:

*Lutidinophenylchlorindazol-m-carbonsäure*¹⁶⁾,



Während der o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester durch Phosphoroxchlorid in das Lutidonbenzobisisopyrazolon übergeht, reagirt die entsprechende

m-Carboxylverbindung normal mit dem Oxychlorid unter Bildung der Chlorindazolcarbonsäure von obiger Formel. Nach Zusatz von Natronlauge zur warmen wässrigen Lösung des Reactionsproductes scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz der Säure aus, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt wird. Die Chlorindazolcarbonsäure fällt dann als krystallinischer Niederschlag aus und wird durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällern mit Essigsäure gereinigt.

0,1444 g	gaben	17,1 ccm	Stickgas	bei	21°	und	764 mm	Druck.
0,1877 g	„	0,0888	AgCl.					
			Ber.					Gef.
C		13,96						13,82
H		11,75						11,68

Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, schmilzt unter Zersetzung bei 195° und ist als solche in allen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkalien löst sie sich unter Salzbildung.

Das oben genannte *Natriumsalz*, $C_{14}H_{11}N_3Cl.COONa$, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0,1564 g	verloren	bei	105°	0,0085	H_2O	und	gaben	0,0336
					Na_2SO_4 .			
			Ber.					Gef.
H_2O		5,25						5,43
Na		6,72						6,96

Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl.CH_3J$, erhält man durch 12 stündiges Erhitzen der Carbonsäure mit überschüssigem Jodmethyl auf 100°. Es krystallisirt aus der wässrigen, mit schwefliger Säure versetzten Lösung in weissen kleinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 239°.

0,1028 g	gaben	0,0645	AgJ.
			Ber.
J		28,63	
			Gef.
			28,92

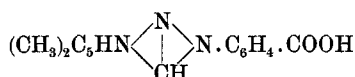
Der *Aethylester*, $C_{14}H_{11}N_3Cl.COOC_2H_5$, wurde durch Kochen von 5 Thln. der Säure, 20 Thln. absolutem

Alkohol und 2 Thln. conc. Schwefelsäure erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblich weisse Krystalle; er schmilzt bei 124° und ist kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

0,1704 g gaben 0,0738 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	10,75	10,71

Die *Lutidinophenylindazol-m-carbonsäure*,



wird durch Reduction des entsprechenden Chlorindazols (5 g) mit Zinkstaub (5 g) in Eisessiglösung (50 g) erhalten, indem man zum Schluss nochmals 2 g Zinkstaub und 20 g Eisessig hinzufügt. Nach beendeter Reaction wurde das Filtrat mit Ammoniak abgestumpft, wobei sich die Indazolcarbonsäure allmählich aus der noch sauren Lösung abschied und alsdann durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser.

0,5664 g verloren bei 105° 0,0674 H₂O.

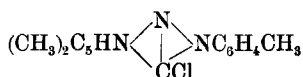
0,1994 g gaben 23,5 cem Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	11,60	11,89
N	13,82	13,63

Die Säure bildet ein weisses krystallinisches Pulver und schmilzt bei 165°.

*Lutidino-p-tolyl-indazol.*¹⁷⁾

Das entsprechende Chlorindazol



wird unter Anwendung der p-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäure nach der allgemeinen Vorschrift erhalten, jedoch bequemer dargestellt, indem man 1 Thl. der Säure mit

10 Thln. Phosphoroxchlorid 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann weiter nach der allgemeinen Vorschrift verfährt.

0,2251 g	gaben 0,1106 AgCl.	
0,1891 g	„	15 cem Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.
	Ber.	Gef.
Cl	13,03	13,00
N	15,50	15,30

Es bildet weisse rhomboëdrische Krystalle, schmilzt bei 174° und ist unlöslich in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol, schwer unter Salzbildung in Salzsäure.

Jodmethylat, $C_{15}H_{14}N_3Cl, CH_3J$. Das Chlorindazol vereinigt sich bei 130° im Einschmelzrohr leicht mit Jodmethyl zu obiger Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure rein erhalten wird.

0,1451 g	gaben 0,0810 AgJ.	
	Ber.	Gef.
J	30,70	30,19

Das Jodmethylat bildet feine hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 246—247°.

Das aus dieser Verbindung durch Umsetzung mit Chlorsilber erhaltene *Chlormethylat* schmilzt bei 231 bis 232° und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,1886 g	gaben 0,0854 AgCl.	
	Ber.	Gef.
Cl	11,03	11,20

Das entsprechende *Lutidino-p-tolyl-bromindazol* wird durch Erhitzen von 1 g der p-Tolyldiazinolutidoncarbonsäure mit 5 g Phosphoroxybromid im Einschmelzrohr auf 105° erhalten und scheidet sich bei der Zersetzung der Reactionsproducte mit Wasser in körnigen Massen aus. Man löst diese in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den erhaltenen weissen Niederschlag einige Male aus Alkohol um.

0,1587 g gaben 0,0941 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	25,32	25,24

Das Tolylbromindazol bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 161°.

Die Reduction des Lutidino-p-tolychlor- oder bromindazols zu dem *Indazol* selbst wird am besten in essigsaurer Lösung ausgeführt, indem man 1 g in 20 ccm Eisessig löst, 5 g Zinkstaub allmählich hinzufügt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln 6 Stunden sich selbst überlässt. Man verdünnt dann mit Wasser, macht das Filtrat durch Zusatz von Ammoniak alkalisch und schüttelt das Indazol mit Aether aus. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als Oel, das erst allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die aus verdünntem Alkohol oder noch besser aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird.

0,1384 g gaben 0,3837 CO₂ und 0,0851 H₂O.

0,1233 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	75,99	75,61
H	6,32	6,88
N	17,72	17,50

Das Indazol bildet weisse filzige Nadelchen und schmilzt bei 131—132°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, nicht in Ligroin.

Das *salzsaure Salz*, C₁₅H₁₅N₃, HCl, krystallisirt aus einer Lösung des Lutidinotolyindazols in verdünnter heisser Salzsäure beim Erkalten in weissen feinen Nadeln und schmilzt bei 293°.

0,1012 g gaben 0,0570 AgCl.

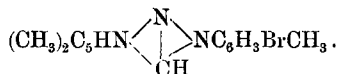
	Ber.	Gef.
Cl	12,98	13,01

Das *Jodmethylat*, C₁₅H₁₅N₃, CH₃J, wie das des Chlorindazols erhalten, bildet lange derbe Nadeln und schmilzt bei 252°.

0,1492 g gaben 0,0911 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,51	32,99

Lutidino-p-bromtolylindazol,



Versetzt man eine Lösung des Lutidino-p-tolylindazols in Eisessig mit Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich beim Erhitzen ein schwach gelb gefärbter voluminöser Niederschlag aus, der das bromwasserstoffsäure Salz eines bromirten Indazols darstellt. Das Salz wird zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und dann nach Verreiben mit Wasser durch wässriges Natriumcarbonat zerlegt. Das abgeschiedene Bromindazol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schneeweissen langen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern.

0,4201 g verloren bei 105° 0,0461 H₂O.

	Ber.	Gef.
2H ₂ O	10,22	10,95

0,1563 g wasserfreie Substanz gaben 0,0920 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	25,32	25,05

Das *Lutidino-p-bromtolylindazol* schmilzt wasserhaltig bei 133°, wasserfrei bei 141°. Es ist also verschieden von dem oben beschriebenen Lutidinotolylbromindazol und enthält daher wahrscheinlich das Bromatom in dem Tolyrest.

Das oben angeführte *bromwasserstoffsäure Salz*, C₁₅H₁₄BrN₃, HBr, bildet schöne weisse Nadeln und schmilzt noch nicht bei 290°.

0,1520 g gaben 0,1421 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	40,30	39,76

Es wird schon theilweise durch Wasser, leicht durch wässriges Natriumcarbonat zerlegt.

Lutidino-o-tolyindazol.

Erhitzt man den o-Tolyhydrazonlutidoncarbonsäureester mit Phosphoroxychlorid auf 150°, so erhält man das entsprechende *Chlorindazol*, das sich zuerst als brauner pulveriger Körper abscheidet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in durchsichtigen rhombischen Prismen erhalten wird.

0,2375 g gaben	0,1245 AgCl.	
0,1071 g	„	13,9 ccm Stickgas bei 14° und 776 mm Druck.
	Ber.	Gef.
Cl	13,03	12,96
N	15,50	15,60

Das o-Tolychlorindazol schmilzt bei 157°.

Das *Jodmethylat* dieser Verbindung, $C_{15}H_{14}ClN$, CH_3J , krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 138°.

0,1379 g gaben	0,0780 AgJ.	
	Ber.	Gef.
J	30,70	30,56

Das entsprechende *Lutidino-o-tolybromindazol*, $C_{15}H_{14}BrN_3$, vermittelt Phosphoroxybromid erhalten, schmilzt bei 155°.

0,1926 g gaben	0,1188 AgBr.	
	Ber.	Gef.
Br	25,32	25,75

Das *Lutidino-o-tolyindazol* selbst, $C_{15}H_{15}N_3$, durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhalten, ist zuerst ölig, erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 121° schmelzen.

0,1213 g gaben	0,3393 CO ₂ und 0,0731 H ₂ O.	
0,1057 g	„	17,53 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.
	Ber.	Gef.
C	75,99	76,20
H	6,32	6,74
N	17,72	17,53

Aus der Lösung dieses Indazols in verdünnter Salzsäure scheidet sich nicht wie bei der p-Verbindung das

salzsaure Salz beim Stehen aus; versetzt man aber die Lösung mit Jodkalium, so fällt sofort das jodwasserstoffsaure Salz aus, das aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt wird.

0,1517 g gaben 0,0974 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	34,80	34,70

Es krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 205°.

*Lutidino-β-naphtylindazol.*¹⁵⁾

Das Lutidino-β-naphtylchlorindazol wird ganz nach der allgemeinen Vorschrift unter Anwendung der β-Naphtylhydrazonlutidoncarbonsäure erhalten. Es krystallisirt in gelblich-weissen Nadelchen und schmilzt bei 190°.

0,1518 g gaben 0,0729 AgCl.

0,1536 g „ 18,5 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck

	Ber.	Gef.
Cl	11,56	11,78
N	13,69	13,88

Das Chlorindazol ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Das *Jodmethylat*, $C_{18}H_{14}N_3Cl, CH_3J$, schmilzt unter Zersetzung bei 301°, das Chlormethylat bei 264°.

0,1584 g gaben durch Fällung 0,0621 AgCl.

0,1541 g „ nach Carius 1,1226 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3Cl_2$	Gef.
Cl ₁	9,91	9,72
Cl ₂	19,83	19,58

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlormethylates mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich ein intensiv gelb gefärbter Körper aus, der sich durch Aether ausschütteln liess und vollkommen halogenfrei war. Er veränderte sich leicht und ist deshalb noch nicht analysirt. Das Chlormethylat verhält sich also ähnlich wie das Antipyrinchlorid.

Das *Lutidino- β -naphtylbromindazol* lässt sich nur schwer erhalten. Man muss bei der Darstellung desselben das Phosphoroxylbromid mit Benzol verdünnen, da sonst eine weit gehende Zersetzung eintritt. Das Bromindazol bildet kleine weisse Nadeln und schmilzt bei 180°.

Das *Lutidino- β -naphtylindazol*, $C_{18}H_{15}N_3$, wird wie die übrigen Indazole durch Reduction des Chlorindazols in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub erhalten und bildet weisse Prismen, die bei 175° schmelzen.

0,1292 g gaben 0,3729 CO_2 und 0,0600 H_2O .

0,1030 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	79,12	78,72
H	5,49	5,20
N	15,38	15,45

Das *Jodmethylat*, $C_{18}H_{15}N_3, CH_3J$, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 264° unter Zersetzung.

0,1590 g gaben 0,0896 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	30,60	30,44

Es ist in Wasser mässig leicht, besser in Alkohol löslich.