

**444. Hugo von Perger: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäure-Ester auf Hydrazo-
verbindungen.**

(Eingegangen am 26. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ von Hrn. Albert Müller publicirte Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol« veranlasst mich, der verehrten Gesellschaft mitzuthellen, dass ich den 6. Mai d. J. der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien eine kurze Mittheilung ²⁾ über die Einwirkung von Acetessigäther und des Acetondicarbonsäureäthyläthers auf Hydrazobenzol vorgelegt habe. Auf die durch obigen Titel charakterisirte allgemeine Reaction habe ich schon im April d. J. ein Patent in Amerika genommen und dasselbe auf die »Gesellschaft für chemische Industrie« in Basel (Dr. Bindschedler) übertragen. Die genannte Firma hat ausserdem noch über denselben Gegenstand bei dem deutschen Reichspatentamte im April ein Patent angemeldet.

Ich würde mich nicht gemüssigt gesehen haben, diese Thatsachen, welche Hrn. Albert Müller noch nicht bekannt sein konnten, mitzuthellen, wenn nicht die von Demselben angeführten Resultate in einzelnen Punkten von jenen abweichen würden, welche ich bereits publicirt habe.

Erstlich fand ich den Schmelzpunkt des reinen Phenylmethoxychinizins stets 122° C., nicht 120° C.

Hr. Albert Müller erhielt bei der elementaranalytischen Untersuchung Resultate, welche nicht der Formel des Az-Phenyl-Py 1 Methyl-3 Oxychinizins (76.8 pCt.) entsprechen, sondern um circa 2.5 pCt. Kohlenstoff zu niedrig sind, wesshalb er die Formel $C_{16}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$ als wahrscheinlich annimmt. Die von mir bei 10 Analysen gefundenen Mengen Kohlenstoffs und Stickstoffs stehen stets der Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ so nahe, dass Ludwig Knorr's Ansicht über die Formel des Antipyrins vollkommen bestätigt erscheint.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die bis zum constanten Gewicht bei 90° C. getrocknete Substanz stets einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt bei der Analyse giebt, wenn nicht die Verbrennung sehr vorsichtig und langsam geleitet wird. Da ich überdies zahlreiche Stickstoffbestimmungen durchführte, welche stets der Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ entsprechen, überdies auch die Analyse des Platindoppelsalzes ein

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1771.

²⁾ Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften, Band XCIII, II. Abtheil., Maiheft, Jahrg. 1886.

entsprechendes Resultat gab, so liegt unzweifelhaft in dem Reactionsproduct von Acetessigäther und Hydrazobenzol der Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ vor.

Auch die aus Acetondicarbonsäureäthyläther und Hydrazobenzol leicht darstellbare Az-Phenyl-Py 1 Methyl-3 Oxychinizincarbonensäure giebt das Phenylmethyloxychinizin vom Schmelzpunkt $122^{\circ} C.$ und gleichen elementaranalytischen Resultaten.

Bezüglich der Darstellung weise ich auf die bereits publicirten Daten hin und bemerke noch dazu, dass die Condensationsreaction schon im offenen Kolben bei $120^{\circ} C.$ derart verläuft, dass 60—65 pCt. der Theorie an dem Phenylantipyryrin gewonnen werden können.

Hydrazotoluol und Acetessigäther lassen sich ebenfalls leicht condensiren, wenn man von ersterem 1 Molekül mit 2 Molekülen des letzteren im offenen Kolben 6 Stunden zwischen 120 — $125^{\circ} C.$ erhitzt. Die rothbraune Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse, welche mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, direct rohes Tolylmethyloxychinizin giebt, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser die chemisch reine Verbindung erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt bei $143^{\circ} C.$ liegt.¹⁾

Aus den Filtraten, aus welchen die unreine Verbindung beim Erkalten auskrystallisirt, kann man durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak noch Substanz gewinnen.

Die Ausbeute beträgt 70—72 pCt. der Theorie an rohem Producte.

- a) Aus 0.2848 g reiner Substanz wurden erhalten 25.7 ccm Stickstoff bei $20^{\circ} C.$ und 733 mm. B.;
- b) aus 0.377 g Substanz wurden erhalten 34.4 ccm Stickstoff bei $20^{\circ} C.$ und 733 mm B.;
- c) aus 0.3099 g Substanz wurden gewonnen 29.4 ccm Stickstoff bei $20^{\circ} C.$ und 729 mm Druck;
- d) aus 0.2233 g Substanz wurden gefunden 0.639 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
N	10.07	9.94	10.05	10.38	— pCt.
C	77.697	Mittel = 10.12 pCt. N.			78.01 »
H	6.475				6.52 »

Das Metatolylmethyloxychinizin zeigt annähernd die gleiche Löslichkeit wie das Phenylderivat, giebt ebenfalls die von L. Knorr für die Antipyryne charakteristische Reaction mit Ferrichlorid und wird durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine schwach grün gefärbte Isonitrosoverbindung umgewandelt.

¹⁾ Die Rückstände nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure geben beim Lösen mit Alkohol Azotoluol, welches wieder gewonnen werden kann.

Hydrazotoluol und Acetondicarbonsäureäthyläther condensiren unter ganz gleichen Verhältnissen zum Tolylmethoxychinizincarbonensäureäthyläther. Wird die erhaltene Schmelze mit Aetznatron auf dem Wasserbade verseift und dann mit verdünnter Säure das gebildete Natronsalz zersetzt, so erhält man die rohe Tolylmethoxychinizincarbonensäure, welche beim Erhitzen im Oelbade die stöchiometrisch berechnete Menge Kohlensäure abspaltet und in das Tolylmethoxychinizin übergeht, von dem man auch derart 50 pCt. der Theorie gewinnen kann.

Auch die bei der Untersuchung dieses Productes erhaltenen elementaranalytischen Resultate bestätigen die Richtigkeit von L. Knorr's schönen Arbeiten über das Antipyrin.

Ich möchte mir vorbehalten, über die weiteren Resultate meiner diesbezüglichen Arbeiten der verehrten Gesellschaft detaillirte Mittheilungen machen zu dürfen.

Reichenberg, den 20. Juli 1886.

445. J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer: Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Die hervorragenden und eingehend studirten Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts sind bekanntlich diejenigen, wo zwei verschiedene Körperzustände (Systeme) neben einander existiren, derart, dass je nach Umständen (Druck und Temperatur) das eine oder das andere vorwalten kann. Es sind diese Erscheinungen, deren öfters tiefgehende Analogie mit der physikalischen Verdampfung sofort betont und seitdem in Einzelheiten durchgeführt wurde.

Es muss jedoch, aus theoretischen Gründen¹⁾, neben der eben beregten, eine zweite nicht weniger wichtige Kategorie von chemischen Gleichgewichtserscheinungen existiren, welche die Analogie mit dem physikalischen Gebiete vervollständigen, indem sie dem Schmelzen und Erstarren eben so nahe liegen als die oben bezeichneten der Verdampfung. Diese Erscheinungen müssen also dadurch charakterisirt sein, dass unter bestimmten Umständen im Gleichgewicht nur eins

¹⁾ Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 139—148.