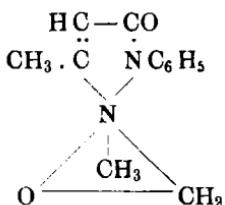


327. Friedrich Stoltz: Ueber das »Formopyrin« von Marcourt.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Vor Kurzem beschrieb M. E. Marcourt im Bull. soc. chim.¹⁾ unter dem Namen »Formopyrin« eine neue Verbindung von Antipyrin mit Formaldehyd. Marcourt stellte diesen Körper dar durch Mischen und Stehenlassen einer Lösung gleicher Moleküle Formaldehyd und Antipyrin. Das nach acht bis zehn Tagen auskristallisierte Product reinigte er durch Umkristallisiren aus Weingeist und erhielt so farblose Krystalle vom Schmp. 142°. Auf Grund verschiedener Analysen und einer Molekulargewichtsbestimmung ertheilt Marcourt der Substanz die Formel C₁₂H₁₄N₂O₂ und die Constitution:



Die Zusammensetzung des fraglichen Körpers ist aber ebensowenig richtig, wie die ohne Analogie dastehende Constitutionsformel.

Das »Formopyrin« von Marcourt ist vielmehr nichts anderes als das schon zweimal entdeckte Methyldiantipyrrin²⁾, das mit einem Molekül Wasser krystallisiert.

Eine Wiederholung der Darstellung des »Formopyrins« von Marcourt und ein Vergleich mit Methyldiantipyrrin zeigte dies auf das Deutlichste. Die lufttrockene Substanz schmolz im Gegensatz zu Marcourt nicht bei 142°, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben Pellizzari's bei 155—156° unter Aufschäumen. Bei 130° getrocknet schmolz die Substanz bei 179° den Angaben Pellizzari's entsprechend.

Eine Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Procente: C 67.4, H 7.2, N 14.2.

Für C₂₃H₂₄N₄O₂ + H₂O berechnen sich:

Procente: C 67.98, H 6.4, N 13.79.

Marcourt findet:

Procente: C 65.88, 66.4, 66.41, 65.66, H 6.58, 6.06, 6.46, 5.97, N 12.42.

¹⁾ 1896, T. XV, 520. Étude chimique d'un nouveau composé d'antipyrine et d'aldéhyde formique (formopyrine).

²⁾ Pellizzari, Gazz. chim. it. 19, 413; Ann. d. Chem. 255, 246; Schuftan, diese Berichte 28, 1180.

Zur Molekulargewichtsbestimmung verwandte Marcourt die lufttrockene, also krystallwasserhaltige Substanz, wodurch sich sein Irrthum auf das Einfachste erklärt. Da sowohl das »Formopyrin« Marcourt's wie auch das Methylendiantipyrin Pellizzari's kry stallographisch untersucht sind, so bot ein Vergleich beider Messungen ein sicheres Mittel zum Identificiren genannter Substanzen. Hr. Prof. Muthmann in München hatte die Güte, mir darüber, sowie über die Molekulargewichtsbestimmungen von »Formopyrin« und Methylen diantipyrin Folgendes mitzutheilen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Vergleich von »Formopyrin« Marcourt und Methylen diantipyrin.

Die Krystallmessungen der beiden Substanzen von Bartalini (Gazz. chim. it. 19, 414) und von Goguel (Bull. soc. min. franç. 1895, 28) beweisen, dass Identität vorliegt. Der Habitus ist in beiden Fällen derselbe, monosymmetrische Tafeln vorherrschend (001), ausserdem (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), (110) und (010). Die Hauptwinkel sind folgende:

	Bartalini	Goguel
(110) : (1 $\bar{1}$ 0)	100° 13' — 100° 46'	100° 30'
(001) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	52° 6' — 53° 12'	53° 5' — 53° 18'
(001) : (111)	48° 10' — 50° 0'	49° 3'
(001) : (110)	86° 41' — 87° 51'	86° 34'

Da nach den Angaben beider Krystallographen die Flächen nicht besonders gut, namentlich (001) gestreift und gekrümmt war, so sind die Differenzen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben und kann die Identität als festgestellt gelten.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde von Marcourt durch Gefrierpunkterniedrigung in Eisessiglösung bestimmt und zwar fand derselbe die Zahl 218, während sich für Methylendiantipyrin $C_{23}H_{24}N_4O_2$ 388 berechnet. Diese Abweichung findet ihre Erklärung darin, dass die Substanz mit einem Molekül Krystallwasser erhalten wird. Wird dies wasserhaltige Product in Eisessig aufgelöst, so findet selbstverständlich Zerfall in zwei Moleküle, $C_{23}H_{24}N_4O_2$ und H_2O statt, in Folge dessen muss die Depressionsbestimmung die Zahl $\frac{388 + 18}{2} = 203$ ergeben. Der Grund, weshalb Marcourt die Hälfte des theoretischen Werthes fand, ist derselbe, welcher zur Folge hat, dass man bei der Dampfdichtebestimmung mancher Körper, beispielsweise des Chloralhydrats, den halben Werth für das Molekulargewicht findet.

Die Versuche, welche mit den mir zur Verfügung stehenden Präparaten ausgeführt wurden, ergaben die Richtigkeit der obigen Ausführungen. Die Molekulargewichtsbestimmungen der wasserfreien, bei 130° getrockneten Substanz, wurden sowohl nach der Gefriermethode in Eisessig (No. 1), als auch nach der Siedemethode in Benzol (No. 2) ausgeführt; No. 3 und No. 4 nach der Gefriermethode.

1. »Formopyrin« Marcourt, bei 130° getrocknet, wasserfrei:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.4920 g
beobachtete Erniedrigung	0.27°
Molekulargewicht	392.8

2. Methylendiantipyrin, bei 130° getrocknet, wasserfrei:

angewendet: Benzol	50.0 g
» Substanz	0.8265 g
beobachtete Siedepunktserhöhung . .	0.11°
Molekulargewicht	401

3. »Formopyrin« Marcourt, lufttrocken:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.7488 g
beobachtete Erniedrigung	0.72°
Molekulargewicht	222

4. Methylendiantipyrin + H₂O:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.5710 g
beobachtete Erniedrigung	0.56°
Molekulargewicht	211

München, 30. 6. 1896.

Muthmann.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das »Formopyrin« von Marcourt identisch ist mit Methylendiantipyrin und ist das »Formopyrin« aus der Literatur zu streichen.

Nachschrift. In einem Briefe vom 18. Juli theilt mir Hr. Prof. Pellizzari mit, dass er am 19. Juni in der »Societa ligustica di scienze naturali e geografiche in Genova« einen Vortrag über die Identität des Formopyrins mit Methylendiantipyrin gehalten hat, wo-rüber in Kurzem eine Abhandlung in der Gaz. chim. it. erscheinen wird.

Höchst a. M. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.