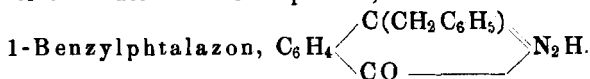


Natriumhydrat (1 Mol.) hinzugebt, so geseht das klare Gemisch nach wenigen Minuten zu einem Krystallbrei, der nach dem Erkalten abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält lange, farblose Nadeln vom Schmp. 196°; sie bestehen aus



Analyse: Ber. f.  $C_{15}H_{12}N_2O$ :

Procente: N 11.87.

Gef. » » 11.92.

Wird diese Verbindung (5 g) mit Phosphoroxchlorid (15 ccm)  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ganze allmählich in etwa 60 ccm Wasser gegossen, so entsteht eine Lösung, in welcher Natronlauge eine krystallinisch-pulvrige Fällung hervorruft. Letztere schießt aus siedendem Alkohol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 152° an; dieselben sind:



Analyse: Ber. f.  $C_{15}H_{11}N_2Cl$ :

Procente: N 11.01.

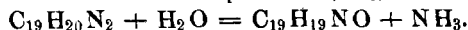
Gef. » » 11.12.

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

### 138. Wilhelm Koenigs: Ueber Oxydationsproducte des Apocinchens.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Das Cinchonin und das mit demselben isomere Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , lassen sich bekanntlich durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit alkoholischem Kali überführen in das um die Elemente von einem Molekül Wasser ärmere Cinchen,  $C_{19}H_{20}N_2$ . Diese Base geht bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von einem Mol. Ammoniak und Aufnahme von 1 Mol. Wasser über in das Apocinchen,  $C_{19}H_{19}NO$ :



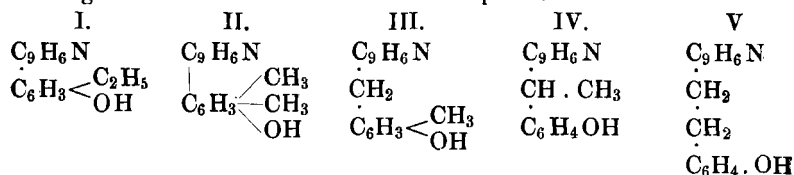
Wie schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt, enthält das Apocinchen noch den Chinolinrest des Cinchonins, da es bei Oxydation mit Chromsäure reichlich Cinchoninsäure (Py-3-Chinolincarbonsäure) liefert. Der Sauerstoff ist in Form von Hydroxyl vorhanden und zwar besitzt

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 14, 1855.

dasselbe die schwach saure Function eines Phenolhydroxyls. Dass sich ausserhalb des Chinolinrestes noch ein Benzolkern im Apocinchin befinden muss, welcher das Hydroxyl enthält, geht aus den früheren Untersuchungen von Hrn. Comstock <sup>1)</sup> und mir hervor. Man darf also für das Apocinchin die aufgelöste Formel  $C_9H_6N.C_{10}H_{12}.OH$  schreiben, in welcher der Rest  $C_{10}H_{12}.OH$  einem Homologen des Phenols angehört.

Nach Art der Phenole lässt sich das Apocinchin durch Behandlung mit Kali und Jodalkylen in Alkyläther überführen. Durch Oxydation des Aethyläthers oder des »Aethylapocinchens«,  $C_9H_6N.C_{10}H_{12}.OC_2H_5$ , mittels Salpetersäure gewannen Comstock und ich früher die Aethylapocinchensäure,  $C_9H_6N.C_8H_7 \begin{matrix} CO_2H \\ \diagup \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ . Beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure spaltete dieselbe Bromäthyl und Kohlensäure ab und verwandelte sich in ein niederes Homologes des Apocinchens, das »Homapocinchin«,  $C_{17}H_{15}NO$  oder  $C_9H_6N.C_8H_8.OH$ . Die Formel des Apocinchens kann man also weiter auflösen in das Symbol  $C_9H_6N.C_8H_7(C_2H_5)OH$ .

Es handelte sich nun wesentlich darum zu ermitteln, ob das Homapocinchin den Benzolkern des Phenolrestes  $C_8H_8OH$  direct an das Py-3-Kohlenstoffatom des Chinolins gebunden enthält, ob es also ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins,  $C_9H_6N.C_6H_5$ , ist, oder ob noch ein oder zwei Kohlenstoffatome sich zwischen dem Chinolin- und Benzolrest befinden. Diesen verschiedenen Eventualitäten entsprechen die folgenden fünf Formeln für das Homapocinchin:



Die drei der Formel V entsprechenden isomeren Oxybenzyl-Lepidine,  $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_4OH$ , habe ich mit Hrn. Heymann <sup>2)</sup> synthetisch dargestellt durch Condensation des Py-3-Methylchinolins oder Lepidins mit den drei Oxybenzaldehyden und Reduction der zunächst entstehenden Oxybenzylidenlepidine,  $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$ , mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Da alle drei vom Homapocinchin verschieden sind, so fällt also Formel V ausser Betracht.

Ich habe mich lange vergeblich bemüht, durch weitere Oxydation der Aether des Homapocinchens eine Entscheidung zwischen den noch möglichen vier Constitutionsformeln herbeizuführen. Die Behandlung mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat führte nicht zum

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs ib. 18, 2379 und namentlich 20, 2674.

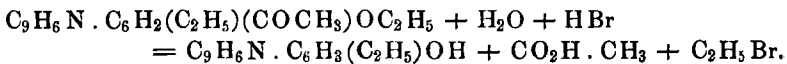
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1424 u. 2167.

Ziel. Die Methode <sup>1)</sup> der Oxydation der sauren Phosphorsäureäther von Phenolen mittels alkalischer Chamäleonlösung scheiterte in diesem Falle namentlich an der Schwierigkeit, welche die Verseifung der durch Oxydation erhaltenen Phosphorsäureäther bot. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir nun gelungen, den Aethyläther des Apocinchens zu einer Dicarbonsäure,  $C_9H_6N.C_6H_3(CO_2H)_2OC_2H_5$ , zu oxydiren und aus dem Homapocinchens eine Verbindung zu erhalten, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Phenolchinolins,  $C_9H_6N.C_6H_4OH$ , besitzt. Die Constitution des Apocinchens lässt sich daher höchst wahrscheinlich durch die Formel  $C_9H_6N.C_6H_3(C_2H_5)_2OH$  ausdrücken und die des Homapocinchens durch das obige Symbol I  $C_9H_6N.C_6H_3(C_2H_5)OH$ .

Im Folgenden möchte ich mir nun erlauben, in aller Kürze über die Oxydationsproducte der Aethyläther des Apocinchens und Homapocinchens zu berichten; eine ausführlichere Mittheilung soll an anderer Stelle erscheinen.

Bei Oxydation von Aethylapocinchens mit Bleisuperoxyd oder besser mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen neben Aethylapocinchensäure zwei neue krystallisirte Producte: ein Keton,  $C_9H_6N.C_6H_3(C_2H_5)(COCH_3)OC_2H_5$ , das »Keto-Aethylapocinchens«, und ein Lacton,  $C_9H_6N.C_6H_2(O C_2H_5)$   $\begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_3 \\ \diagdown COO \end{matrix}$ , einer Aethylapocinchenoxyssäure.

Das Ketoäthylapocinchens schmilzt bei 104—106° und giebt ein krystallisirtes Oxim vom Schmelzpunkt 181—184°. Kocht man dasselbe mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so spaltet es nicht nur Bromäthyl sondern auch Essigsäure ab und geht über in das Homapocinchens nach der Gleichung:



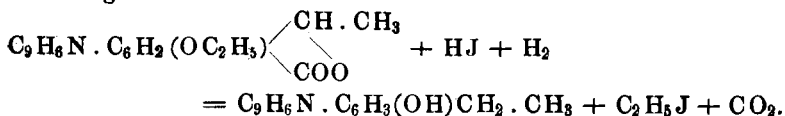
Diese auffällige Elimination der Gruppe  $(CO.CH_3)$  konnte ich auch bei einem einfacher constituirten Keton, dem *p*-Amidoacetophenon,  $(4)NH_2.C_6H_4.COCH_3(1)$ , bewerkstelligen. Dasselbe spaltet sich zwar nicht beim Kochen, wohl aber bei 200—210° unter dem Einfluss von concentrirter Bromwasserstoffsäure in Anilin und Essigsäure.

Das Lacton der Aethylapocinchenoxyssäure schmilzt bei 212—213°. Es löst sich nicht in Soda, lässt sich aber durch Kochen mit alkoholischen Alkalien in die Salze der Oxyssäure überführen und ebenso leicht wieder aus letzteren regeneriren durch Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure. Es entsteht auch beim Kochen von Aethylapocinchensäure mit Bleisuperoxyd und

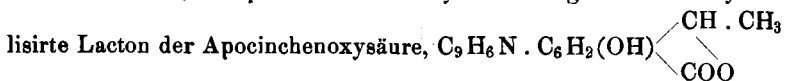
<sup>1)</sup> Heymann und Koenigs ib. 19, 70 u. 3304; 20, 2390.

Schwefelsäure, enthält also die  $\text{CO}_2$ -Gruppe der genannten organischen Säure.

Durch Erwärmen mit amorphem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad lässt sich das Lacton nahezu quantitativ überführen in Homapocinchen nach der Gleichung:

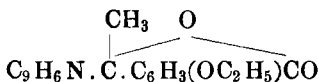


Kocht man das Lacton längere Zeit mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so spaltet es Bromäthyl ab und geht in das kristallisirte Lacton der Apocinchenoxysäure,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})$



über, welches bei  $274^\circ$  schmilzt. Wenn man dieses in Natronlauge lösliche, in kalter Soda unlösliche Lacton mit überschüssiger Baryt- oder Natronlauge kocht, so verwandelt es sich in Salze der Apocinchenoxysäure. Die neutrale Lösung des Barytsalzes nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine deutliche gelbrothe Färbung an, welche auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Dieses Lacton lässt sich durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor ebenfalls in Homapocinchen überführen.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit des Lactons des Aethylapocinchenoxysäure gegen Oxydationsmittel. Kochende Salpetersäure, sowie ein Gemisch von Kaliumbichromat und Eisessig wirken kaum ein, ebensowenig Brom in Chloroformlösung. Verwandelt man das Lacton durch Kochen mit alkoholischem Alkali in ein Salz der Aethylapocinchenoxysäure und verjagt man dann den Alkohol vollständig, so wirkt Permanganat selbst beim Erwärmen nur ausserordentlich langsam oxydirend, in der Kälte findet gar keine Einwirkung statt. Dieses Verhalten scheint mir übrigens ein weiteres wichtiges Argument gegen die Annahme eines etwa aus fetten ungesättigten Gruppen aufgebauten Restes  $\cdot \text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5$  im Aethylapocinchen zu bieten. Durch die Indifferenz gegen alkalische Chamäleonlösung unterscheidet sich das Lacton wesentlich vom Phtalid, welches durch das genannte Oxydationsmittel sehr leicht in Phtalsäure übergeführt<sup>1)</sup> wird. In Folge dieses abweichenden Verhaltens drängte sich mir die Vermuthung auf, dem Lacton käme vielleicht die Formel



zu und dem Apocinchen die Formel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ .

<sup>1)</sup> Baeyer und Hessert, diese Berichte 10, 124.

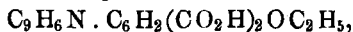
In der Absicht, die Synthese des Homapocinchens, welches dann  $C_9H_6N \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OH$  (Formel IV) sein musste, zu versuchen durch Condensation von Py-3-Vinylchinolin und Phenol, prüfte ich damals das Verhalten<sup>1)</sup> von ungesättigten Kohlenwasserstoffen gegen Phenole und fand, dass sich dieselben unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure sehr leicht mit einander verbinden.

Inzwischen hatte ich durch das Studium der Oxydationsproducte des Homapocinchens die Unhaltbarkeit der obigen Formel IV für das letztere erkannt.

Es gelang mir endlich, die aus dem Lacton erhaltene alkalische Lösung der Aethylapocinchenoxyssäure zu der zweibasischen Säure  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(CO_2H)_2OC_2H_5$ , welche ich als Chinolinphenetoldicarbonsäure bezeichnen will, zu oxydiren. Diese Säure entsteht in fast nahezu quantitativer Ausbeute durch gelindes Erwärmen mit einer kalt bereiteten Lösung von Brom in überschüssiger zehncprocentiger Natronlauge. Dabei wird ein Kohlenstoffatom eliminirt in der Form von Tetrabromkohlenstoff (Schmelzpunkt  $93-94^\circ$ ), welcher ebenfalls in fast theoretischer Menge entsteht. Derselbe verdankt seine Entstehung offenbar der Einwirkung<sup>2)</sup> des unterbromigsaurigen Natrons auf das zunächst gebildete Bromoform.

Auffallender Weise wollte die Oxydation der Aethylapocinchenoxyssäure mittels Jod und überschüssigem Kali durchaus nicht gelingen.

#### Die Chinolinphenetoldicarbonsäure,



schmilzt unscharf unter Gasentwicklung zwischen  $230-240^\circ$ . Sie löst sich kaum in Wasser, wohl aber in kochenden verdünnten Mineralsäuren; beim Erkalten krystallisiren die betreffenden Salze aus, welche mit Wasser gekocht dissociiren. Die Säure giebt ferner gut charakterisirte Metallsalze, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch Kalium, Natrium, Baryum oder Silber vertreten sind. Das Silbersalz ist sehr schwer löslich.

Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid lässt sich die Säure sehr leicht in das Anhydrid  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5) \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$  überführen, welches, aus Chloroform oder Essigäther umkrystallisirt, bei  $210-211^\circ$  schmilzt. Kochende Sodalösung regenerirt die ursprüngliche Säure. Das Anhydrid verbindet sich mit Resorcin zu einem Körper, welcher eine dem gewöhnlichen Fluorescein ähnliche sehr intensive Fluorescenz zeigt.

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 23, 3144; 24, 179; Koenigs und Carl, diese Berichte 24, 3889; Koenigs und Mai, diese Berichte 25, 2649.

<sup>2)</sup> Habermann, Ann. d. Chem. 167, 174.

Die Bildung des Anhydrids weist ebenso wie diejenige des Lactons, aus welchem es entsteht, darauf hin, dass die betreffenden Seitenketten in der Orthostellung zu einander stehen müssen.

Nach Analogie der Bildung von Carbostyryl aus Chinolin durch die Einwirkung <sup>1)</sup> von unterchloriger Säure erschien es nicht unmöglich, dass bei der Behandlung der Aethylapocinchenoxyssäure mit unterbromigsaurem Natrium der Chinolinrest oxydirt wird. Diese Annahme trifft indessen nicht zu, weil die in der genannten Reaction entstehende Dicarbonsäure bei Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure liefert.

Die Oxydation des Aethylhomapocinchens,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(C_2H_5)OC_2H_5$ , wurde ebenfalls mittels Bleisuperoxyd oder zweckmässiger mittels Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt und ergab ausser Cinchoninsäure zwei neue krystallisirte Verbindungen: das Ketoäthylhomapocinchen,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(COCH_3)OC_2H_5$ , und die Aethylhomapocinchensäure,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(CO_2H)OC_2H_5$ .

Das Ketoäthylhomapocinchen schmilzt bei 107—109°, giebt ein gut krystallisirtes salzsaures Platindoppelsalz, ferner ein krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 218—220°. Bei gelindem Erwärmen der Lösung des Ketons in reinem acetonfreiem Methylalkohol (aus reinem Oxalsäuremethyläther dargestellt) mit Jod und überschüssigem Kaliumcarbonat entsteht reichlich Jodoform und Aethylhomapocinchensäure. Diese Säure konnte aus der als Keton angesprochenen Verbindung dagegen weder durch Kochen mit alkoholischem Kali noch durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd erhalten werden. Dieser Umstand, sowie das Auftreten von Jodoform <sup>2)</sup> bei Einwirkung alkalischer Jodlösung berechtigt zu der Auffassung, dass die in Rede stehende Verbindung nicht etwa ein Aldehyd, sondern in der That ein Keton ist, welches die Gruppe  $-CO \cdot CH_3$  enthält. Am glattesten und zwar nahezu quantitativ erfolgt die Bildung der Aethylhomapocinchensäure aus dem Keton wiederum durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Brom.

Durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht aus dem Keton zwar unter Abspaltung von Bromäthyl ein in Natronlauge lösliches Product, welches aber nicht krystallisiren wollte.

Die Aethylhomapocinchensäure,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(CO_2H)OC_2H_5$ , schmilzt bei 253—254°. Sie giebt ein sehr schwer lösliches krystallinisches Silbersalz. Sie unterscheidet sich von der homologen Säure namentlich durch die grössere Festigkeit, mit welcher das Carboxyl gebunden ist. Beide Säuren spalten bei längerem Kochen mit con-

<sup>1)</sup> Erlenmeyer und Rosenheck, diese Berichte 18, 3295; Einhorn und Lauch, ib. 19, 53.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 218.

centrirter Bromwasserstoffsäure das Aethyl in Form von Bromäthyl ab. Die Aethylapocinchensäure verliert dabei aber ausserdem noch Kohlensäure, was bei ihrem niederen Homologen nicht der Fall ist. Dieses geht einfach in die Homapocinchensäure,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5(CO_2H)CH$  über, welche bei  $290^{\circ}$  noch nicht schmilzt, ein gut krystallisirtes bromwasserstoffsaures Salz und ein unlösliches Silbersalz liefert.

Durch Erhitzen des äthylhomapocinchensauren Silbers auf  $280$  bis  $290^{\circ}$  entsteht unter Kohlensäure-Entwicklung das Chinolinphenetol,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4OC_2H_5$ . Aus heisser verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in citronengelben Krystallen aus. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Weingeist und schmilzt bei  $80-81^{\circ}$ . Die Lösungen in Aether oder in Ligroin zeigen schwach blaue Fluorescenz.

Das Chinolinphenol,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$ , entsteht sehr leicht aus dem Phenetol durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Dasselbe krystallisirt farblos aus Weingeist, schmilzt bei  $208^{\circ}$ , es löst sich ebenso wie das Apo- und Homapocinchen in fixen Alkalien und in Mineralsäuren mit gelber Farbe und fällt aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder farblos aus. Das salzsaure, bromwasserstoffsaure und das Platindoppelsalz krystallisiren gut und sind in der Kälte ziemlich schwer löslich. Das salzsaure Salz schmilzt bei  $260^{\circ}$ . Die Alkalisalze sind in einem Ueberschuss der betreffenden Laugen leicht löslich. Zur Durchführung der Zinkstaub-Destillation reichte leider die Menge des Chinolinphenols nicht mehr aus.

In seinen Eigenschaften kommt das durch Abbau des Apocinchens erhaltene Chinolinphenol dem sogen.  $\gamma$ -Phenolchinolin am nächsten, welche Hr. Nef <sup>1)</sup> und ich vor mehreren Jahren aus dem Py-3-Phenylchinolin durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren dargestellt haben. Leider bildet sich nun gerade die  $\gamma$ -Modification in so geringer Menge, dass ein eingehenderes Studium des  $\gamma$ -Phenolchinolins und eine Identification mit der oben beschriebenen Verbindung bisher noch nicht möglich war. Nach vorläufigen Versuchen von Hrn. F. Meimberg und mir bildet sich beim Sulfuriren des Py-3-Phenylchinolins und nachherigen Verschmelzen der Sulfosäure mit Kali hauptsächlich wiederum das sogen.  $\alpha$ -Phenolchinolin und in geringer Menge die  $\beta$ -Modification.

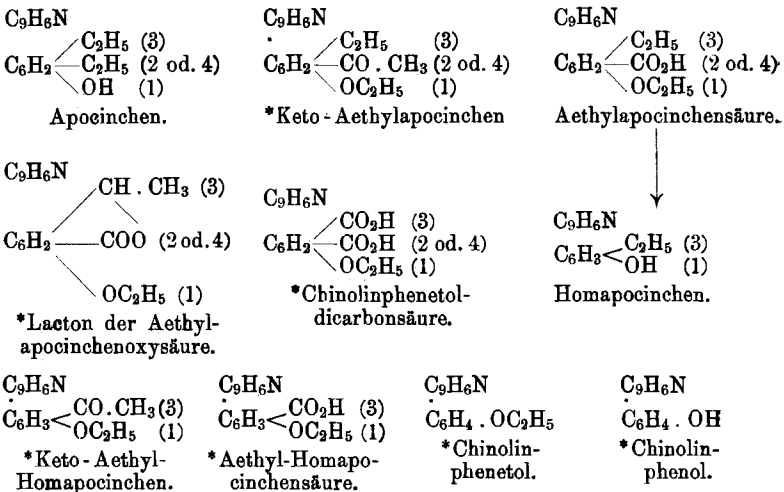
Da man jetzt nach der schönen Methode von Claisen und C. Beyer <sup>1)</sup> aus Acetophenon und Essigäther das Benzoylacetone und aus dem Anilid der letzteren Verbindung das Py-3-Phenylchinaldin leicht darstellen kann, so wird man voraussichtlich, ausgehend von *o*-, *m*- und *p*-Methoxy-Acetophenonen, zu Py-3-Phenolchinolinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2180 und 1771.

gelangen können, in welchen die relative Stellung des Phenolhydroxyls sich ohne Weiteres aus der Synthese ergibt. Dahin zielende Versuche sind bereits im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden und hoffe ich, durch Vergleich der synthetisch erhaltenen Chinolinphenole mit der aus dem Cinchonin gewonnenen Verbindung die Constitution der letzteren definitiv feststellen zu können.

Um die Uebersicht zu erleichtern, stelle ich die Oxydationsproducte des Apocinchens und Homapocinchens in der folgenden kleinen Tabelle zusammen. Die mit einem Stern versehenen Verbindungen waren bisher noch nicht beschrieben; der Pfeil soll an die Bildung des Homapocinchens aus der Aethylapocinchensäure erinnern.



Das Apocinchen wäre demnach, wie schon früher<sup>1)</sup> vermuthet, ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins. Genau in derselben Weise wie aus dem Cinchonin das Apocinchen, so entsteht aus dem Chinin und Conchinin das Apochinen,  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OH}$ . Höchstwahrscheinlich besitzen die stickstofffreien Reste  $\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OH}$  in beiden Basen dieselbe Constitution, so dass dann auch das Apochinen sich vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würde.

Lässt man das Apocinchen als ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins gelten, so hat man zur Beantwortung derstellungsfrage der Substituenten in dem ausserhalb des Chinolins befindlichen Benzolrest folgende Anhaltspunkte:

Die beiden Aethylgruppen des Apocinchens müssen in der Orthostellung zu einander stehen, wie aus der Bildung des Lactons der Aethylapocinchenoxyssäure, sowie des Anhydrids der Chinolinphenetoldicarbonssäure hervorgeht.

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 20, 2688.



Dasjenige Aethyl, welches bei der Oxydation des Aethylapocinchens zu Aethylapocinchensäure in Carboxyl übergeht, muss sich in der Ortho- oder in der Parastellung zum Hydroxyl des Apocinchens befinden, weil nur *o*- oder *p*-Oxybenzolcarbonsäuren eine ähnlich leichte Abspaltung der Kohlensäure erleiden, wie dies beim Uebergang der Aethylapocinchensäure in Homapocinchensäure der Fall ist.

Das zweite Aethyl des Apocinchens oder also das Aethyl des Homapocinchens muss demnach in der Metastellung zum Hydroxyl stehen, und damit stimmt auch der Umstand überein, dass die Homapocinchensäure ebensowenig Neigung documentirt, Kohlensäure zu verlieren, wie man dies bei den *m*-Oxybenzoëssäuren zu sehen gewohnt ist.

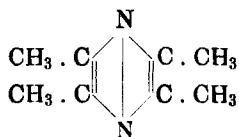
Bei den vorstehend skizzirten Versuchen, welche die Geduld oft auf eine harte Probe stellten, bin ich in dankenswerthester Weise von Hrn. Karl Bernhart mit nie ermüdender Ausdauer unterstützt worden.

### 139. Ludwig Wolff: Ueber das Pyrazin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März.)

Auf Grund einiger Versuche<sup>1)</sup> über das aus  $\beta$ -Hydroxy- oder  $\beta$ -Bromlävulinsäure leicht erhältliche Tetramethylpyrazins (Tetramethylaldin) wurde für letzteres die Constitutionsformel



in Erwägung gezogen und begründet durch die Bildungsweise der Base und die Beobachtung, dass die Verbindung zwei tertiär gebundene Stickstoffatome und vier Methylgruppen besitzt. Das Tetramethylaldin konnte durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in eine vierbasische Säure übergeführt werden, welche in Form des Silber-salzes analysirt wurde.

Ueber den Fortgang der Untersuchung, welche eine längere Unterbrechung erfahren musste, werde ich im Folgenden berichten. Es ist mir gelungen, von der Pyrazintetracarbonsäure ausgehend, durch successive Abspaltung der Carboxylgruppen, zur Di- und Monocarbonsäure und schliesslich zur Muttersubstanz, dem Pyrazin,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 427.