

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.

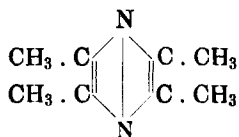
Bei den vorstehend skizzirten Versuchen, welche die Geduld oft auf eine harte Probe stellten, bin ich in dankenswerthester Weise von Hrn. Karl Bernhart mit nie ermüdender Ausdauer unterstützt worden.

139. Ludwig Wolff: Ueber das Pyrazin.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Auf Grund einiger Versuche¹⁾ über das aus β -Hydroxy- oder β -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, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$,

¹⁾ Diese Berichte 20, 427.

selber zu gelangen und in letzterem einen Körper aufzufinden, dessen Verhalten demjenigen des Tetramethylpyrazins vollkommen entspricht.

Ferner wurde das Verhalten des Pyrazins und des Tetramethylpyrazins gegen nasc. Wasserstoff untersucht und gefunden, dass die Verbindungen leicht 6 Wasserstoffatome aufnehmen und dabei in secundäre Basen übergehen, welche der Reihe der Piperazine angehören; das aus Pyrazin entstehende Hexahydroproduct, $C_4H_{10}N_2$, ist identisch mit A. W. Hofmann's Diäthylendiamin, und damit sind die nahen Beziehungen der Pyrazine zu den Piperazinen zum ersten Mal experimentell festgestellt.

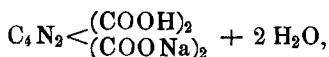
Diese Thatsachen sind, wie ich glaube, ausreichend, um die Constitution der Pyrazine und Piperazine im Wesentlichen als bewiesen ansehen zu können, denn die Parastellung der Stickstoffatome lässt sich aus den verschiedenen Bildungsweisen dieser Körper ableiten. Dass die Stickstoffatome im Pyrazin direct mit einander verbunden sind, halte ich für wahrscheinlich, vermag aber hierfür völlig einwurfsfreie Anhaltspunkte nicht zu geben; diese Frage wird nur schwer mit Sicherheit zu entscheiden sein und ist vorläufig ohne Belang.

Die Pyrazintetracarbonsäure, $C_4N_2(COOH)_4 + H_2O$, bildet weisse Blättchen, die sich in warmem Wasser, Aceton und Alkohol sehr leicht, in Aether und Benzol wenig lösen; sie schmilzt bei 204 bis 205° unter Zersetzung und giebt, wie auch die im folgenden beschriebenen Säuren, mit Eisenvitriol eine violette bis kirschrothe Färbung, die auf Zusatz einer Mineralsäure wieder verschwindet.

In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit und überaus stark sauren Natur machte es mir anfänglich Schwierigkeiten, die Verbindung völlig rein, insbesondere aschenfrei zu erhalten.

Die neutralen Salze des Kaliums und Natriums sind in Wasser leicht löslich, diejenigen des Baryums, $C_4N_2(COOBa)_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$, des Calciums, $C_4N_2(COOCa)_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$, und des Silbers, $C_4N_2(COOAg)_4 + \frac{1}{2} H_2O$ nahezu unlöslich.

Sehr charakteristisch sind das schön krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kalium- und Natriumsalz,



die sich zur Abscheidung und Reinigung der Säure besonders gut eignen.

Das zweifach saure Kaliumsalz spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 200° leicht Kohlensäure ab und giebt neben anderen Producten Pyrazin und dessen Dicarbonsäure.

Die Pyrazindicarbonsäure, $C_4H_2N_2(COOH)_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus viel kochendem Wasser in Prismen, die, ohne zu schmelzen, sich bei 282° verflüchtigen und dabei in Pyrazincarbonsäure,

Pyrazin und Kohlensäure zerfallen. Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform.

Aus der wässrigen Lösung werden durch Baryum-, Calciumchlorid, sowie Silberlösung schwer lösliche Niederschläge der entsprechenden Salze ausgefällt. Das Silbersalz bildet Flocken, $C_4H_2N_2(COOAg)_2$, das Calciumsalz, $C_4H_2N_2(COOca)_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln.

Pyrazincarbonsäure, $C_4H_3N_2COOH$, entsteht neben Pyrazin bei rasch geleiteter Destillation der Dicarbonsäure. Sie ist in Wasser ziemlich leicht, in Aether, Alkohol und Chloroform wenig löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Prismen, welche bei vorsichtigem Erhitzen schön sublimiren und bei 225° in Pyrazin und Kohlensäure zerfallen.

Ihr Calciumsalz, $(C_4H_3N \cdot COO)_2Ca + 4H_2O$, und Silbersalz, $C_4H_3N \cdot COOAg$, sind gut krystallisirende Körper.

Pyrazin, $C_4H_4N_2$, lässt sich aus allen drei beschriebenen Säuren erhalten, wird aber am besten durch langsame Destillation der Pyrazindicarbonsäure dargestellt, indem man Sorge trägt, dass die primär entstehende Monocarbonsäure möglichst vollkommen zersetzt wird.

Die Base siedet, nachdem sie von den letzten Spuren Wassers mittels Baryumoxyd befreit worden ist, ohne jede Zersetzung bei 115° (730 mm Druck) und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 55° liegt.

Aus wenig Wasser krystallisirt sie in grossen, gut ausgebildeten Prismen, die ebenfalls wasserfrei sind.

Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser, wird sie sehr leicht aufgenommen. Ihr Geruch ist eigenartig, er erinnert an Heliotrop oder Fenchel.

Die typischen Eigenschaften des Tetramethylpyrazins finden sich bei dem Pyrazin wieder vor.

Die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral, die Salze mit 1 Aeq. Säure reagiren schon stark sauer.

Besonders charakterisirt ist die Base durch ihre überraschend grosse Flüchtigkeit und die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen zu sublimiren. An der Luft verflüchtigt sie sich sehr rasch, und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kaum einen Rückstand.

Salpetrige Säure und Benzoylchlorid wirken auf die Base kaum ein.

Das salzsaure Salz, $C_4H_4N_2 \cdot HCl$, stellt grosse, hygroskopische, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadelchen vor, welche oberhalb 135° sublimiren, ohne zu schmelzen, und sich schon im Exsiccator dissociiren.

Das Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157° .

Die Base vereinigt sich direct mit Metallsalzen zu schön krystallisirenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Verbindungen.

Das Goldsalz, $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$, bildet prachtvolle, goldgelbe, glänzende Blättchen, die bei ca. 200° schmelzen.

Das Silbersalz, $C_4H_4N_2 \cdot AgNO_3$, fällt aus der heissen wässrigen Lösung in Form kleiner Prismen aus (Schmp 257°).

Das Quecksilbersalz wird aus der Lösung der Base mit Quecksilberchlorid in Nadeln ausgeschieden.

Jodkaliumjodwismuth erzeugt in der salpetersauren Lösung der Base einen sehr charakteristischen, zinnoberrothen Niederschlag.

Die Goldbestimmung kann nicht in der gebräuchlichen Weise, durch Verbrennen der Substanz, ausgeführt werden, weil sich hierbei stets etwas Gold verflüchtigt; hierdurch wird es erklärlich, dass ich für das Goldsalz des synthetisch aus Acetalamin dargestellten Pyrazins auf Grund einer Goldbestimmung die unrichtige Formel $C_4H_4N_2 \cdot (AuCl_3HCl)_2 + H_2O$ angab. (Diese Berichte 21, 1483.) Bei der folgenden Analyse wurde die Goldbestimmung durch Zersetzung des Salzes mit Natriumäthylat ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 51.36, C 12.5, H 1.04.

Gef. » » 51.14, » 12.6, » 1.4.

Anlagerung von Wasserstoff an Pyrazin und Tetramethylpyrazin.

Nach Versuchen, die ich mit Franz Scholl gemeinschaftlich ausführte, lagern die Basen beim Behandeln mit Natrium und Alkohol sechs Wasserstoffatome an; aus Pyrazin wird das Diäthylendiamin gebildet, während das Tetramethylpyrazin ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen von der Formel $C_4H_6N_2(CH_3)_4$ giebt, von denen zwei in reinem Zustand isolirt werden konnten (α und β).

Eine dritte Modification entsteht nur in sehr kleiner Menge und konnte nicht völlig rein erhalten werden; ihr Dinitrosoderivat schmilzt bei etwa $82-86^{\circ}$.

α -Tetramethylpiperazin, $C_4H_6N_2(CH_3)_4 + 2H_2O$, krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Wasser leicht und mit stark alkalischer Reaction lösen; es schmilzt bei 84° . Die wasserfreie Verbindung siedet unzersetzt bei 171° und schmilzt bei 46° .

Analysirt wurden das Hydrochlorat, das Platinsalz, die Dinitrosoverbindung (Schmp. 154°) und das Dibenzoylderivat (Schmp. 245°).

β -Tetramethylpiperazin, $C_4H_6N_2(CH_3)_4$, bildet ein in Wasser leicht lösliches Oel vom Siedepunkt 176° .

Des Dinitrosoproduct schmilzt bei 99° , die Dibenzoylverbindung bei 173° .

Piperazin. Zum Vergleich der aus Pyrazin gewonnenen Base mit dem Diäthylendiamin haben wir von beiden Körpern einzelne, bereits bekannte Abkömmlinge dargestellt und vollkommene Uebereinstimmung in deren Eigenschaften beobachtet.

Das Dinitrosoprodukt krystallisirte aus heissem Wasser in ausgezackten Blättern vom Schmelzpunkt 156—158. Die Dibenzoylverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 191°.

Die schwefelsaure Lösung der Base gab mit Jodkaliumjodwismuth den charakteristischen rothen, aus quadratischen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Das Platinsalz fiel aus der heissen wässrigen Lösung in Form vierreihiger Blättchen aus, welche analysirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 39.28.

Gef. » » 39.71.

Jena, den 14. März 1893.

140. L. Claisen: Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 16. März.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt¹⁾, dass die sogenannten Formylderivate der Säureäther und der Ketone nicht die ihnen bis dahin beigelegte Constitution besitzen, dass sie vielmehr statt des einwerthigen Formylrestes —COH den zweiwerthigen Oxymethylenrest =CH(OH) enthalten und daher richtiger als Oxymethylenverbindungen zu bezeichnen sind. In jeder Hinsicht verhalten sich diese Körper wie hydroxylhaltige Substanzen und unterscheiden sich dadurch aufs Schärfste von den β -Ketonsäureäthern, R.CO CH₂.COOC₂H₅, so dass für die letzteren die von Nef²⁾ vertheidigte Formel R.C(OH):CH.COOC₂H₅ nun als definitiv widerlegt gelten kann³⁾.

Eine werthvolle Bestätigung für die allgemeine Richtigkeit der erwähnten Auffassung hat neuerdings v. Pechmann⁴⁾ geliefert, indem er zeigte, dass die Cumalinsäure

¹⁾ Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wissensch., mathem.-physik. Klasse 20 (1890), 445.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 52.

³⁾ Diese Berichte 25, 1776; vergl. auch v. Pechmann, ibid. 25, 1040.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 273, 164.