

Mit der Isolirung des Piperidoaldehyds, der, wie es scheint, sich leicht aus dem Acetal durch wasserfreie Oxalsäure bildet, sind wir noch beschäftigt. Das Studium der Einwirkung von Chloraceton auf Piperidin möchten wir uns vorbehalten.

Rostock, Universitätslaboratorium.

381. Ludwig Wolff: Antwort an C. Stoehr.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Von theoretischen Erwägungen geleitet hat Stoehr¹⁾ vor längerer Zeit einzelne meiner Angaben über Pyrazine und Piperazine in Zweifel gezogen, es aber unterlassen, seine Vermuthungen mit Hülfe des Experimentes auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Auf meine Entgegnung²⁾, in der ich solches Vorgehen als unberechtigt zurückwies, liess Stoehr kürzlich eine lange, wenig sachgemässe Erwiderung³⁾ folgen.

Ich halte es für überflüssig, hierauf speciell zu antworten.

Nur mit dem Pyrazin hat Stoehr neue Versuche angestellt, deren Resultate mit den von mir erhaltenen nicht übereinstimmen. Meine Antwort beschränkt sich auf eine einfache Zusammenstellung der diesbezüglichen Thatsachen.

Bald nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung, in der ich den Siedepunkt des Pyrazins bei 115° (730 mm Druck), den Schmelzpunkt bei 55° liegend angab⁴⁾, erfolgte die Veröffentlichung von Stoehr's Versuchen über das Pyrazin, welches durch Destillation von Piperazin über Zinkstaub bereitet war. Stoehr beschreibt die Base als eine bei ca. 138—140° siedende Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und hebt in einer durch meine Mittheilung veranlassten Nachschrift nochmals hervor, dass das Product nicht völlig rein sei, mithin noch nicht den richtigen Siedepunkt zeige. Trotzdem zog er den Schluss, der Siedepunkt des Pyrazins könne mit jenem des Pyridins nicht zusammenfallen.

1) Journ. f. prakt. Chem. 47, 439; 48, 18.

2) Diese Berichte 26, 1923.

3) Journ. f. prakt. Chem. 49, 392.

4) Die Siedepunktsbestimmung wurde mit 5 g durch die Analyse als rein erkanntem Pyrazin (aus der Dicarbonsäure) ausgeführt; später habe ich den Versuch mit Pyrazin aus Acetalamin wiederholt und den gleichen Siedepunkt beobachtet. Zur Schmelzpunktbestimmung diente Material, das destillirt und dann aus wenig Wasser in Form von Prismen erhalten worden war.

In seiner letzten Abhandlung macht Stoehr über das Pyrazin¹⁾ Angaben, die von den soeben erwähnten erheblich abweichen; die Base siedete nun glatt bei 120° und erstarrte zu blättrigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 47° gefunden wurde (durch eingesenktes Thermometer). Der Bemerkung, dass meine Angaben — Sdp. 115°; Schmp. 55° — zu berichtigen seien, fügt Stoehr den Satz bei: »Meine von theoretischen Gesichtspunkten aus erhobenen Bedenken an diesen Angaben Wolff's, mein Zweifel daran, dass der Siedepunkt des reinen Pyrazins mit jenem des Pyridins zusammenfalle, hat sich demnach vollkommen gerechtfertigt erwiesen, zutreffender, wie man sieht, als die experimentellen Beobachtungen Wolff's.«

Mittlerweile hatten Gabriel und Pinkus²⁾ das Pyrazin synthetisch aus Amidoaldehyd dargestellt und den Sdp. 115—116°, den Schmp. 52—53° beobachtet. Da dieselben aber nur sehr kleine Mengen an Base — 2.2 g Quecksilberchloridverbindung — in Händen hatten, so habe ich Hrn. Prof. Gabriel um Wiederholung der Versuche gebeten.

Hr. Gabriel war so freundlich, nach seinem Verfahren nochmals reines Pyrazin (1.7 g) zu bereiten und mir die folgenden Angaben zur Verfügung zu stellen:

»Es siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 115.5—116° bei 747 mm Druck (Faden ganz im Dampf); die Base erstarrte zu einer zähen, weissen Krystallmasse, welche bei 46° an den Wandungen des Schmelzröhrchens zu sintern beginnt, bei 52—53° völlig schmilzt. Beim Erkalten beginnt sie zwischen 51.5—51° wieder zu erstarren (nach Einwerfen eines Krystallstäubchens); die scharfen Ränder der neu entstandenen Krystalle verschwinden wieder zwischen 52—52.5°.«

Ogleich die Versuche von Gabriel mit wenig Material ausgeführt sind, so glaube ich doch aus ihnen eine Bestätigung meiner Angaben ableiten zu dürfen. Für mich ist diese Frage entschieden, denn ich kann mir nicht denken, dass die Differenz von 5° in den Siedepunktangaben durch die verschieden grossen, zu den Versuchen verwendeten Substanzmengen bedingt sein soll, zumal das Pyrazin ohne jede Zersetzung siedet und ich zu der Bestimmung 5 g reine Base, also eine gewiss ausreichende Quantität, verwendet habe.

Jena, Juni 1894.

1) Es standen gegen 40 g der Base, aus der Dicarbonsäure dargestellt, zur Verfügung.

2) Diese Berichte 26, 2207.