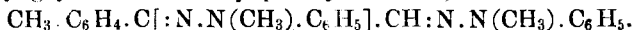


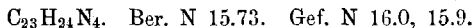
Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung des Osazons scheidet sich ebenfalls ein intensiv roth gefärbter Körper aus.

Leichter als Phenylhydrazin geht das  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin mit dem *p*-Methyl-dichlorstyrol Osazonbildung ein. Durch Erhitzen von einem Mol. Gew. *p*-Methyl- $\alpha,\beta$ -dichlorstyrol mit 6 Mol. Gew.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin auf 230° erhielten wir eine reiche Ausbeute an *p*-Tolylglyoxal-dimethylphenylosazon,



Das Reactionsproduct wurde auch hier mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. Das aus Alkohol, besser aus Benzol-Ligroin, krystallisirte Osazon bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 208° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Benzol lösen.

0.1345 g Sbst.: 18.1 ccm N (12°, 762 mm). — 0.1109 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 766 mm).



Leitet man in die ätherische Lösung dieses methylirten Osazons Salzsäure, so färbt sich zwar die Lösung roth, aber ein salzsaures Salz konnte nicht erhalten werden.

Ganz anders verhält sich das *symm.* Methylphenylhydrazin gegen das *p*-Methyl- $\alpha,\beta$ -dichlorstyrol. Bei Einwirkung genannter Substanzen auf einander bilden sich gelbe Krystalle, die bei 173—174° schmelzen und bedeutend mehr Stickstoff enthalten, als das angeführte Osazon. Auch diese Substanz bildet ein salzsaures Salz (Schmp. 155°).

Mit eingehenderer Untersuchung dieser Substanzen sind wir noch beschäftigt.

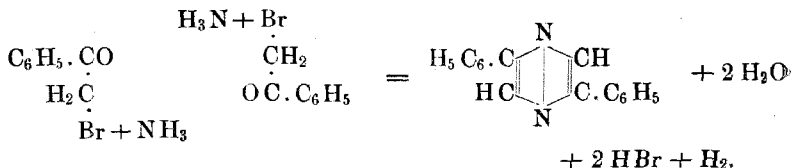
### 369. F. Kunckell und F. Vossen:

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf  $\alpha,\beta$ -Dichlorstyrole.  
[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 11. Juni 1902.)

Staedel und Rügheimer<sup>1)</sup> erhielten schon durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\omega$ -Chloracetophenon ein 2.5-Diphenylpyrazin. Noch bessere Ausbeute erhielten genannte Forscher bei Anwendung von Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 563 [1876].

V. Meyer und Braun<sup>1)</sup> lehrten kurz darauf, dieselbe Verbindung aus *o*-Aminoacetophenon darzustellen.

Durch Erhitzen von  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dichlorstyrol mit überschüssigem Ammoniak (concentrirt) im Bombenrohr auf 180—200° während 12—18 Stdn., erzielten wir dieselbe Umsetzung, und zwar erhielten wir das Pyrazin ohne störende Nebenproducte. Die erhitzte Reaktionsmasse war roth gefärbt und mit Krystallen von Chlorammonium durchmengt. Nach dem Auswaschen mit Wasser erstarrte die rothe Masse zu einem Krystallbrei, der mit wenig heissem Alkohol ausgezogen wurde. Die zurückbleibende Substanz wurde in viel heissem Alkohol gelöst und ergab so die bei 195—196° schmelzende, oben schon angeführte Verbindung.

Das 2.5-Di-*p*-tolylpyrazin erhielten wir durch Einwirkung von Ammoniak auf *p*-Methyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -Dichlorstyrol auf dieselbe Weise wie oben angegeben.

Das 2.5-Di-*p*-tolylpyrazin krystallisirt anfangs in rosarothern Blättchen aus Alkohol. Durch öfteres Umkrystallisiren werden die Krystalle farblos und stark lichtbrechend. Das Pyrazin schmilzt bei 204° und löst sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol. Wie sein Homologes, ist auch es sehr beständig und sublimirbar.

0.1558 g Sbst.: 0.4760 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 0.3345 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.1742 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 749 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.1, H 6.2, N 10.8.  
Gef. » 83.3, 83.7, » 5.4, 6.0, » 10.8.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Auch 50-procentiges Hydrazin haben wir mit *p*-Methyl-Dichlorstyrol durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr in Reaction gebracht und eine bei 137° schmelzende Substanz erhalten. Ueber diese Reaction wird bald näher berichtet werden.

### 370. A. Ladenburg: Umwandlung von Tropidin in Tropin.

(Eingegangen am 28. Mai 1902.)

Hr. Willstätter<sup>2)</sup> hat ein eigenthümliches Verfahren angewandt, um die Thatsache aus der Welt zu schaffen, dass es mir vor 12 Jahren gelungen ist, Tropidin in Tropin zu verwandeln.

Zunächst veröffentlicht er in mehreren Mittheilungen, dass er vergeblich versucht habe, meine Resultate zu bestätigen, und nennt meine Angaben unzutreffend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1278 [1888].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1870 [1902].