

V. Meyer und Braun¹⁾ lehrten kurz darauf, dieselbe Verbindung aus *o*-Aminoacetophenon darzustellen.

Durch Erhitzen von α , β -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- α , β -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 CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.3345 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 749 mm).

C₁₈H₁₆N₂. 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. Willstätter²⁾ 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.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1278 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1870 [1902].

Darauf wiederhole ich meine Versuche, erhalte wie früher kleine Mengen Tropin; ausserdem aber gelingt es mir, durch geringe Modification der alten Methode, eine Darstellungsweise für Tropin mit guter Ausbeute zu finden.

Nicht richtig ist es nämlich, wie Hr. Willstätter behauptet, dass ich früher nur mit verdünnter Bromwasserstoffsäure¹⁾ in der Kälte gearbeitet habe; ich habe damals mit rauchender und mit verdünnter Säure gearbeitet; ferner habe ich dieselbe in der Kälte und in der Wärme einwirken lassen, wie ausdrücklich diese Berichte 23, 1780 [1890] steht²⁾.

»Um entscheiden zu können, ob die erhaltene Base Tropin oder eine damit isomere Verbindung sei, arbeitete ich bei höherer Temperatur, wo auch die Ausbeute an mit Wasserdampf nicht flüchtiger Base beträchtlich besser war.«

Es sind also ganz unwesentliche Modificationen, die ich neuerdings eintreten liess. Wesentlich ist aber, dass ich den Nachweis erbrachte, dass Tropidin durch Bromwasserstoff direct in Tropin übergeht, was Hr. Willstätter bestritt, und dass diese Thatsache auch aus meinen früheren Versuchen unzweifelhaft hervorgeht, da ich schon damals eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base erhielt, welche die Zusammensetzung des Tropins zeigt und mit Tropasäure einen mydriatisch wirkenden Ester liefert.

Diese letztere Thatsache habe ich früher nicht genügend verwerthen können. Jetzt aber, wo man durch Liebermann und Liebreich (diese Berichte 25, 934 [1892]) weiss, dass Meta- oder ψ -Tropin keine mydriatischen Ester liefert, ist schon dadurch der volle Beweis für die Bildung des Tropins gegeben. Dasselbe folgt auch aus den Eigenschaften des damals erhaltenen Platinsalzes, das mit dem des Pseudo-Tropins, dessen Eigenschaften ich jetzt genauer kennen gelernt habe, absolut nicht verwechselt werden kann.

Ich schliesse daher meine letzte Abhandlung mit dem Satz: Damit ist der unangreifbare Beweis für die Bildung des Tropins gegeben und zugleich die Richtigkeit meiner früheren Versuche bestätigt.

Ganz unverständlich bleibt mir, wie nach dieser, wie ich meine, ganz deutlichen Erklärung, Hr. Willstätter³⁾ behaupten kann: »dass

¹⁾ In meinen Abhandlungen steht nur Bromwasserstoff und nichts über die Concentration.

²⁾ In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte 35, 1159 [1902]) wird geschrieben: »dass es mir früher gelungen sei, aus Tropidin durch Bromwasserstoff in der Kälte Tropin zu regeneriren«. Dies war nur eine abgekürzte Schreibweise dafür, dass der rauchende Bromwasserstoff in der Kälte zur Einwirkung kam, hat aber vielleicht zu Missverständnissen Veranlassung gegeben.

³⁾ Diese Berichte 35, 1870 [1902].

Hr. Ladenburg gezeigt habe, dass es ihm ebenso wenig möglich sei wie mir, gemäss seinen früheren Angaben Tropidin in Tropin zu verwandeln«.

Zur Aufrechterhaltung meiner Tropinarbeiten genügt, meine ich, diese Gegenüberstellung der angeführten Texte.

371. A. Eibner und H. Merkel: Ueber ein Isomeres des Chinophtalons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München].

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns¹⁾ über eine bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Chinaldin erhaltene, von dem bekannten Chinophtalon von Jacobsen und Reimer (Schmp. 234^o) verschiedene Substanz. Im Folgenden theilen wir das vorläufige Resultat der inzwischen fortgeführten Untersuchung derselben kurz mit.

Darstellung. Man schmilzt ein Gemenge gleicher Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und Chinaldin von Kahlbaum (Sdp. 247^o) auf freier Flamme langsam zusammen und erhitzt die erhaltene goldgelbe Flüssigkeit vorsichtig, bis sie gerade gelbroth geworden ist, was bei 160^o erfolgt. Es wird hierbei der thatsächlich stattfindende Wasser- austritt noch nicht wahrgenommen. Die erhaltene Schmelze krystallisirt meist nicht beim Erkalten, wohl aber bei kräftigem Anrühren mit einer nicht zu grossen Menge Alkohol. Man erhält so eine reichliche Ausscheidung feiner, hellgelber Nadeln, deren Untersuchung im Gange ist, und welche nach kurzer Zeit unter Volumverminderung in ein sandiges, gold- oder orange-gelbes Pulver übergehen. Diese letztere neue Substanz ist leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol löslich und fast unlöslich in Petroläther. Sie wird grosskrystallinisch erhalten, wenn man die Lösung in Chloroform bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Schmp. 186^o.

0.3078 g Sbst.: 0.8925 g CO₂, 0.1161 g H₂O. — 0.3225 g Sbst.: 0.9338 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.20775 g Sbst.: 10.2 ccm N (20^o, 714 mm). — 0.1800 g Sbst.: 9.2 ccm N (23^o, 714 mm). — 0.2293 g Sbst.: 11.1 ccm N (18^o, 709 mm).

C₁₈H₁₁O₂N. Ber. C 79.12, H 4.02, N 5.12.
Gef. » 79.07, 78.97, » 4.19, 4.26, » 5.29, 5.43, 5.45.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901].