

**639. R. Franke: Einwirkung von 2.5-Dimethylpyrazin
auf Aldehyde.**

[Aus dem chemischen Institut in Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, 2.5-Dimethylpyrazin mit einigen Aldehyden zu condensiren.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete 2.5-Dimethylpyrazin wurde aus dem von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellten technischen Dimethylpyrazin gewonnen, durch das Quecksilbersalz gereinigt und der bei 154° übergehende Theil benutzt.

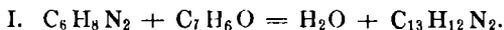
Condensation des 2.5-Dimethylpyrazins mit Benzaldehyd zu 2-Cinnameryl-5-Methylpyrazin und 2.5-Dicinnamerylpyrazin.

10 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden mit einer bimolekularen Menge Benzaldehyd und wenig Chlorzink im Bombenrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die Reaktionsmasse war braunroth mit gelben Krystallen durchsetzt. Die Reaction war unter Wasseraustritt erfolgt.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Ueberschuss des Aldehydes mit Wasserdampf vertrieben. Darauf wurde die Lösung alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf überdestillirt. Die Base, die mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist, fiel im Destillat als weisse, feine Nadeln aus und wurde aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Es resultirten weisse, perlmutterartig glänzende Schuppen. Schmp. 90°.

Im Destillirkolben blieben dunkle, krystallinische Blättchen zurück. Diese wurden abfiltrirt und wiederholt mit Alkohol gekocht, wodurch sie von den ihnen anhaftenden Schmierien befreit wurden. Schliesslich wurden die Blättchen in einem Gemisch von Benzol und Ligroin gelöst, wobei sich eine prachtvolle Fluorescenz zeigte. Aus der Lösung krystallisirten hochglänzende, schwefelgelbe Blättchen aus. Schmp. 219°.

Es wurden also zwei verschiedene Condensationsproducte erhalten und zwar nach folgenden Gleichungen;



$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 79.53, H 6.17.

Gef. » 79.19, » 6.32.

und

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 84.44, H 5.63.

Gef. » 83.63 » 5.72

Die Analysen dieser, sowie auch mehrerer anderer Condensationsproducte des 2.5-Dimethylpyrazins ergaben einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff. Der Grund hierfür liegt in der ausserordentlichen Schwerverbrennlichkeit der Körper sowie oft auch in ihrer leichten Zersetzlichkeit.

Diese leichte Zersetzlichkeit der Basen erstreckt sich auch auf ihre Salze, und es gelang erst nach häufigen, erfolglosen Versuchen solche darzustellen.

Das Pikrat der niedermolekularen Base fällt beim Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung der Base aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt es undeutlich den Schmp. von 132°.

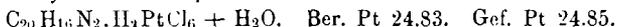
Bei stärkerem Erwärmen zersetzt sich das Salz.



Das salzsaure Salz der hochmolekularen Base wird erhalten durch Lösen der Base in concentrirter Salzsäure. Es scheidet sich in rothen Krystallen ab. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte das Salz nicht umkrystallisirt werden.



Platinsalz der hochmolekularen Base. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base eine krystallinische Verbindung. Schöne, rothgelbe Krystalle. Schmp. 215°.



Das Pikrat der hochmolekularen Base erwies sich als sehr unbeständig. Schmp. bei 165°.

Reductionsversuch mit dem 2.5-Dicinnameryl-pyrazin.

Da die hochmolekulare Base in Folge ihrer geringen Basicität beständige Salze nur schwer lieferte, wurde ein Versuch gemacht, die Base mittels Natrium und Alkohol zu reduciren. Der Versuch hatte jedoch keinen Erfolg, es wurde die Base unverändert zurückerhalten.

Condensation des 2.5-Dimethyl-pyrazins mit Chloral zu 2.5-Bistrichlor-propenyl-Pyrazin.

5 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden mit der zweifach molekularen Menge Chloral in einem Kölbchen zusammengebracht und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit zu einer krystallinischen, weissen Masse erstarrt. Diese wurde mit Wasser übergossen und das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das Condensationsproduct geschmolzen war, mischte es sich mit dem darüber befindlichen Wasser und krystallisirte daraus mit vier Molekülen Krystallwasser in derben Krystallen, deren schönster eine Fläche von mehr als 1 qcm besass.

Die Krystalle lösen sich besonders leicht in Alkohol. Schmp. 89°.

$C_{10}H_8N_2Cl_6 + 4 H_2O$. Ber. C 27.35, H 3.22, N 6.39.

Gef. » 27.54, » 3.63, » 7.06.

Condensation des 2.5-Dimethylpyrazins mit *p*-Toluyaldehyd zu Bis-*p*-methyleinnameryl-Pyrazin.

10 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden mit der doppelt molekularen Menge *p*-Toluyaldehyd und etwas Chlorzink 12 Stunden im offenen Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Oelbade auf 170° erhitzt. Die Reaction fand unter Austritt von Wasser statt. Nach dem Erkalten des Kölbchens sah man in dunkleren Schmierern hellgelbe Krystalle. Sein Inhalt wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht. In diesem lösten sich Schmierern auf, von denen die Krystalle durch Absaugen getrennt wurden. Sie wurden mehrfach aus Benzol umkrystallisirt und stellten die neue hochmolekulare Base dar. Schmp. 238°.

Die Base ist löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol und Wasser.

$C_{22}H_{20}N_2$. Ber. C 84.56, H 6.46, N 8.99.

Gef. » 84.20, » 6.86, » 8.96.

Die oben erwähnten, in Alkohol gelösten Schmierern wurden salzsauer gemacht und mit Thierkohle behandelt, darauf mit Natrumcarbonat versetzt. Es fielen elfenbeinfarbige Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 112° zeigten und vermuthlich die niedermolekulare Base, entstanden aus dem Zusammentritt eines Moleküls Base und eines Moleküls Aldehyd unter Wasseraustritt, darstellt. Eine nähere Untersuchung musste unterbleiben.

Das salzsaure Salz der ersten Base krystallisirt in kleinen, hellrothen Nadeln. Es färbt sich bei ungefähr 160° gelb und schmilzt bei 240°.

$C_{22}H_{20}N_2.HCl + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. C 73.80, H 6.20.

Gef. » 73.76, » 6.28.

Das Quecksilbersalz wurde erhalten auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der salzsauren Lösung der Base und aus Salzsäure umkrystallisirt. Dieses Salz bildet sich, ebenso wie das Quecksilbersalz des 2.5-Dimethylpyrazins, ohne Betheiligung von Salzsäure. Schmp. 231°.

$(C_{22}H_{20}N_2)_2 HgCl_2$. Ber. C 58.94 H 4.50.

Gef. » 59.37, » 4.96.

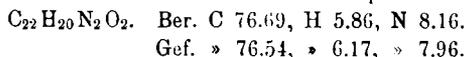
Das Platinsalz scheidet sich aus der essigsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als rothbraunes, krystallinisches Pulver ab. Aus Eisessig umkrystallisirt, zeigte es den Schmp. 206°.

$(C_{22}H_{20}N_2.HCl)_2 PtCl_4 + 2 HO$. Ber. Pt 18.21. Gef. Pt 18.18.

Condensation des 2.5-Dimethylpyrazins mit Anisaldehyd zu Bis-*p*-methoxycinnameryl-Pyrazin.

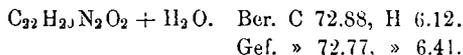
10 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden mit 55 g Anisaldehyd und etwas Chlorzink 10 Stunden auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Das abgespaltene Wasser war an oberen Theil der Röhre sichtbar.

Ihr Inhalt war dunkelbraun und mit Krystallen durchsetzt. Die Masse wurde in Alkohol aufgenommen, wobei die Schmierer sich lösten und schliesslich gelbe Blättchen resultirten, die aus Benzol und Chloroform wiederholt umkrystallisirt wurden. Die neue, hochmolekulare Base ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 235°.

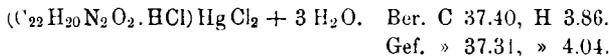


Die in Alkohol gelösten Schmierer, von denen oben gesprochen wurde, wurden salzsauer gemacht und wiederholt mit Thierkohle behandelt. Darauf wurde die Lösung wieder alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Kochsalz wurde mit Essigsäure ausgelaugt, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen.

Es krystallisirten kleine, gelbliche Krystalle aus, die mehrfach umkrystallisirt wurden und bei 113–114° schmolzen. Die Analyse erwies, dass dieser Körper der oben angeführten, neuen, hochmolekularen Base entspricht und mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.



Das Quecksilberdoppelsalz fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid als gelblicher Niederschlag aus. Schmp. 96°.



Pikrat. Die in Chloroform gelöste Base wurde mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich schöne, hochrothe Krystalle ab. Schmp. 217°.



Condensation des 2.5 Dimethyl-pyrazins mit Salicylaldehyd zu 2-o-Oxycinnameryl-5-Methylpyrazin

10 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden mit ca. 22 g Salicylaldehyd und etwas Chlorzink 10 Stunden im Bombenrohr auf 170–180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Der braungelbe Röhreninhalt wurde in heisser Salzsäure aufgenommen, zuerst der überschüssige Aldehyd und darauf, nachdem die Lösung alkalisch gemacht worden war, das überschüssige 2.5-Dimethylpyrazin mit Wasserdampf überdestillirt. Die Lösung wurde durch Filtriren von den Schmierer befreit, salzsauer gemacht und bis zur Trockne eingedampft. So wurden das salzsaure Salz der Base und Kochsalz erhalten. Die Base wurde durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von dem Kochsalz getrennt, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten.

Sie löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, Schmp. 228°. Aus der Analyse lässt sich schliessen, dass 1 Molekül 2.5-Dimethylpyrazin und ein Molekül Salicylaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser zusammengetreten ist. Das Condensationsproduct erwies sich als unbeständig und sehr schwer verbrennbar, weshalb trotz mehrfacher Verbrennungen eine stimmende Analyse nicht erhalten werden konnte.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.53, H 5.70.
Gef. » 73.03, 72.75, » 6.62, 6.18.

Pikrat. Wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, fällt ein feinkrystallinischer Niederschlag aus. Das Salz zersetzt sich leicht. Schmp. 227°.

$C_{13}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 51.67, H 3.43.
Gef. » 52.00, » 3.95.

Condensation des 2.5-Dimethylpyrazins mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu 2-*p*-Nitrocinnameryl-5-Methylpyrazin.

10 g 2.5-Dimethylpyrazin wurden im Bombenrohr mit der doppelt molekularen Menge *p*-Nitrobenzaldehyd und etwas Chlorzink zehn Stunden erhitzt. Die Reaction hatte wieder unter Wasseraustritt stattgefunden. Der missfarbige Röhreninhalt wurde in Salzsäure aufgenommen und mit Blutkohle behandelt. Die Base wurde durch Natronlauge gefällt. Sie wurde abgesaugt, in alkoholischer Lösung 1 Stunde mit Thierkohle gekocht und nach dem Auskrystallisiren aus Essigäure umkrystallisirt. Die so erhaltene Base besteht aus einem feinkrystallinischen, gelben Pulver. Schmelzpunkt undeutlich bei 174°. Die Base ist schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig.

$C_{13}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 64.66, H 4.60.
Gef. » 64.37, » 4.84.

Das Platindoppelsalz erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Es stellt ein amorphes Pulver dar, das elfenbeinartig aussieht. Es verkohlt bei ungefähr 200°.

$(C_{13}H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 20.99. Gef. Pt 20.80.