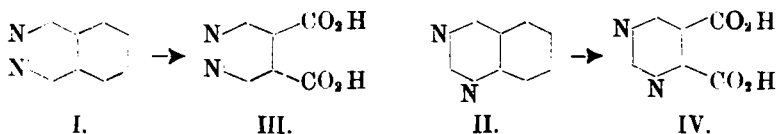


**699. S. Gabriel und Adolf Sonn:**  
**Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe.**

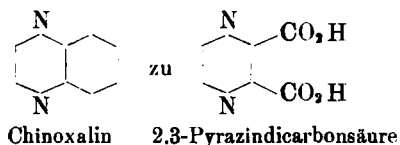
[Aus dem Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Seit es gelungen ist, Phthalazin (I) resp. Chinazolin (II) durch Oxydation in die entsprechenden Dicarbonsäuren, d. h. in 4,5-Pyridazindicarbonsäure (III) resp. 5,6-Pyrimidindicarbonsäure (IV) überzu-



föhren<sup>1)</sup>, lag es nahe, zu prüfen, ob ein ähnlicher Übergang in der *p*-Diazinreihe möglich wäre, d. h. ob sich



würde oxydieren lassen.

O. Hinsberg<sup>2)</sup> gibt allerdings an, daß Chinoxalin gegen Oxydationsmittel sehr beständig sei. Diese Beobachtung ist aber anscheinend nur bei der Benutzung von Salpetersäure und einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gemacht worden, deren Wirkung der Autor mit wenigen Worten schildert.

Benutzt man dagegen Chamäleon, so verläuft, wie wir fanden, die gewünschte Oxydation leicht und glatt.

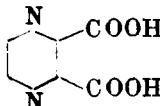
Auch ein homologes Chinoxalin mit Methylgruppen im heterocyclischen Komplex wurde der Oxydation unterworfen, und zwar mit dem gleichen Erfolg, d. h. ebenfalls unter Bildung einer Alkylpyrazindicarbonsäure, woraus also ersichtlich ist, daß der carbocyclische (Benzol-)Rest leichter als der heterocyclische Komplex und die Methylgruppen der Oxydation anheimfällt.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte **36**, 3378 [1903]; derselbe und Colman, ebenda **37**, 3646 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **17**, 320 [1884]; Ann. d. Chem. **287**, 334.

## 1. Oxydation des Chinoxalins.

5 g Chinoxalin<sup>1)</sup> in 500 ccm heißem Wasser und 35 ccm *n*-Kali wurden mit einer 2-prozentigen heißen Lösung von 35 g Kaliumpermanganat vermischt und 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt, die nur noch schwachrote Lösung mit etwas Alkohol entfärbt, vom Manganschlamm abfiltriert, mit Essigsäure angesäuert und erwärmt. bis alle Kohlensäure entwichen war; auf Zusatz von Silbernitrat fiel das Silbersalz der neuen Säure als schweres Krystallpulver aus. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wurde es mit heißem Wasser aufgeschlämmt und mittels Schwefelwasserstoffs oder besser durch etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zersetzt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vakuum bei 45° blieb eine braune Krystallmasse zurück; sie wurde mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas Alkohol von Verunreinigungen befreit und wieder im Vakuum zur Trockne gebracht. Um die noch immer braun gefärbte Säure farblos zu erhalten, löste man sie in Aceton, entfärbte die Lösung mit Tierkohle und ließ das Lösungsmittel in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Für die Analyse wurde der Rückstand schließlich in wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und nach Einimpfen eines Krystalls auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen: es schieden sich farblose, stark glänzende Prismen ab, die man abfiltrierte und bei 100° trocknete, wobei sie trübe wurden. Der Analyse zufolge liegt die erwartete

Pyrazin-*o*-dicarbonsäure, , vor.

0.1629 g Sbst.: 0.2542 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 746 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.86, H 2.40, N 16.70.  
Gef. » 42.55, » 2.53, » 16.90.

Eine Wasserbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab 2 Mol. Krystallwasser.

0.3963 g Sbst.: 0.0717 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 17.65. Gef. H<sub>2</sub>O 18.09.

Beim Erhitzen im Capillarrohr gibt die Säure zuerst Wasser ab und schmilzt dann bei 186° unter Kohlensäureabspaltung; die wasserfreie Säure schmilzt bei 193° unter starkem Schäumen. Sie ist außeror-

<sup>1)</sup> Zur Darstellung des Chinoxalins wird aus *o*-Phenylendiaminsalz in wäßriger Lösung die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, dann bei 60° mit Glyoxalnatriumbisulfid versetzt und bis zur Lösung geschüttelt. Durch festes Kali scheidet man das Glyoxalin ab; es wird ausgeäthert und destilliert.

dentlich leicht löslich in Wasser, löst sich auch in Methylalkohol, Aceton und Essigester, schwer nur in Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Ferrosulfat schön bordeauxrot. Ihr Staub reizt heftig zum Niesen. Das Ammoniums Salz und die Salze der Alkalien sind leicht löslich, schwer lösliche krystallinische Fällungen sind das Barium-, Blei- und Kupfersalz. Das grüne, feinkrystallinische Kupfersalz,  $C_6H_2N_2O_4Cu$ , ergab bei der Analyse:

0.2144 g Sbst.: 0.0746 g CuO.

$C_6H_2O_4N_2Cu$ . Ber. CuO 34.65. Gef. CuO 34.79.

Das Silbersalz,  $C_6H_2N_2O_4Ag_2$ , ist voluminös und verpufft beim Erhitzen.

0.2385 g Sbst.: 0.1781 g AgCl.

$C_6H_2N_2O_4Ag_2$ . Ber. Ag 56.51. Gef. Ag 56.21.

Bei der Darstellung größerer Mengen der Säure ist es bequemer, sie als Bariumsalz zu fällen. Dazu wird das alkalische Filtrat vom Manganschlamm (s. oben) erst eingedampft, dann mit Essigsäure schwach angesäuert, aufgekocht, um die Kohlensäure auszutreiben, und wieder schwach ammoniakalisch gemacht. Auf Zusatz von Bariumchlorid im Überschuß fällt das Bariumsalz als schweres Krystallpulver aus. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wird es mit heißem Wasser aufgeschlämmt und das Barium an die berechnete<sup>1)</sup> Menge Schwefelsäure gebunden. Dampft man das Filtrat vom Bariumsulfat auf dem Wasserbad ein, so erhält man die Säure fast farblos.

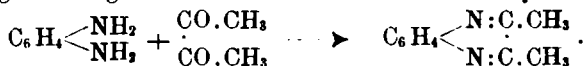
Ausbeute ca. 80 % der Theorie.

Um aus der Dicarbonsäure das Pyrazin in guter Ausbeute zu erhalten, erhitzt man sie nicht für sich (s. weiter unten), sondern mit der 10—15-fachen Menge Eisessig im Rohr 2 Stunden lang auf 180°, übersättigt die entstandene Lösung mit Alkali und treibt die Base mittels Wasserdampf über. Aus dem Destillat fällt man mit Sublimat Pyrazin-Quecksilberchlorid, aus dem die freie Base leicht mittels Kali in Freiheit gesetzt wird. Sie wurde durch den Schmelzpunkt des Quecksilberdoppelsalzes, sowie des Pikrats identifiziert.

## 11. Oxydation des 2,3-Dimethyl-chinoxalins.

### 1. Darstellung der Base.

Äquimolekulare Mengen von freiem *o*-Phenylendiamin und Diacetyl in wäßriger Lösung kondensieren sich leicht zu Dimethylchinoxalin:



<sup>1)</sup> Zur Berechnung der nötigen Schwefelsäuremenge wird ein aliquoter Teil des feuchten Bariumsalzes getrocknet.

Vom etwa beigemengten überschüssigen Diamin läßt sich das Dimethylchinoxalin weder durch Destillation noch durch Krystallisation, wohl aber durch Destillation mit Wasserdampf befreien; das Dimethylchinoxalin ist mit den Dämpfen flüchtig, das Diamin nicht. Ein Kriterium für die Reinheit der Base ist das Verhalten der salzsauren Lösung gegenüber Goldchlorid: enthält sie noch Diamin beigemischt, so entsteht eine rote Fällung, während die reine Base ein gelbes Goldsalz liefert.

Für die Darstellung der Base braucht man nicht erst das Diacetyl aus Diacetylmonoxim zu bereiten. Wir benutzten folgendes Verfahren: Essigsaures *o*-Phenylendiamin wird mit Diacetylmonoxim<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung erwärmt: die Flüssigkeit geseht nach kurzer Zeit zu einem dicken Krystallbrei. Zur Beendigung der Reaktion stellt man das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad und unterwirft es dann der Wasserdampfdestillation. Dabei geht die Hauptmenge des Dimethylchinoxalins aus der sauren Lösung, der Rest nach Zusatz von Alkali über. Beim Abkühlen des Destillats scheidet sich die Base zum größten Teil in feinen, glänzenden Nadelchen aus; durch Alkali wird die Abscheidung vollständig.

Das Dimethylchinoxalin enthält Krystallwasser; da die Krystalle aber schon an der Luft nach kurzer Zeit verwittern, konnte das Wasser nicht quantitativ bestimmt werden. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Substanz bei ca. 85°, wird dann wieder fest, fängt von 104° an zu sintern und ist bei 106° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Das Dimethylchinoxalin ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren; aus Aceton schießt es in prächtigen, stark glänzenden Spießeln an, die über Schwefelsäure verwittern, also Krystallaceton enthalten. Es schmilzt unter heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch.

0.1275 g Sbst.: 0.3540 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1022 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.87, H 6.37, N 17.75.

Gef. » 75.72, » 6.47, » 17.96.

Das Platinsalz, (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, bildet orangerote, rosettenförmig angeordnete Prismen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich allmählich unter Schwarzfärbung.

0.2402 g Sbst.: 0.0648 g Pt. — 0.2050 g Sbst.: 0.0555 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.84. Gef. Pt 26.98, 27.07.

<sup>1)</sup> O. Diels und H. Jost, diese Berichte 35, 3290 [1902].

Das Goldsalz,  $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot HAuCl_4$ , fällt als gelber Niederschlag aus, ist undeutlich kristallinisch, sintert zwischen  $90-95^\circ$  und zersetzt sich von  $130^\circ$  an.

0.1432 g Sbst.: 0.0417 g Au. — 0.2592 g Sbst.: 0.0784 g Au.

$(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 30.05. Gef. Au 30.05, 30.25.

Das Pikrat,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , bildet Nadelbüschel, die nach vorherigem Sintern bei  $189^\circ$  schmelzen.

0.0856 g Sbst.: 13.0 ccm N ( $16^\circ$ , 768 mm).

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ . Ber. N 18.13. Gef. N 17.81.

## 2. Oxydation der Base.

5 g Dimethylchinoxalin in 500 ccm heißem Wasser und 35 ccm *n*-Kali wurden mit 30 g Kaliumpermanganat in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 1 Stunde filtrierte man die Lösung vom Manganschläm ab, dampfte sie auf ein kleineres Volumen ein, säuerte sie mit Essigsäure an, erwärmte und fügte dann Silbernitratlösung hinzu. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mit heißem Wasser aufgeschlämmt, durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure entsilbert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Den braunen Rückstand löste man in Wasser, entfärbte die Lösung durch Tierkohle und dampfte sie im Vakuum ein. Aus wenig heißem Wasser schoß die



in glänzenden, rhombischen Prismen an, die 2 Mol. Krystallwasser enthielten.

0.3349 g lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen ( $100^\circ$ ) 0.0552 g  $H_2O$ .

$C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  15.53. Gef.  $H_2O$  15.59.

0.1429 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.2546 g  $CO_2$ , 0.0526 g  $H_2O$ . — 0.0955 g Sbst.: 12.0 ccm N ( $19^\circ$ , 767 mm).

$C_8H_8N_2O_4$ . Ber. C 48.95, H 4.11, N 14.30.

Gef. » 48.59, » 4.11, » 14.51.

Wasserfrei schmilzt die Säure bei  $200^\circ$  unter Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in Wasser; die Lösung färbt sich mit Eisenvitriol bordeauxrot. Das Bariumsalz der Säure bildet schwer lösliche, weiße Nadelchen; das Kupfersalz entsteht beim Erwärmen der neutralen Ammoniumsalzlösung mit Kupfersulfat als hellblauer Niederschlag; das Bleisalz ist fein kristallinisch. Das schwer lösliche Silbersalz wurde analysiert.

0.3121 g Sbst. hinterließen beim Glühen 0.1634 g Ag.

$C_8H_8N_2O_4$  Ag. Ber. Ag 52.65. Gef. Ag 52.36.

Spaltet man bei der Dimethylpyrazin-*o*-dicarbonsäure, wie oben bei der Pyrazin-*o*-dicarbonsäure angegeben, mittels Eisessig die Carboxyle ab, so entsteht 2.3-Dimethyl-pyrazin, das schon von F. Jorre<sup>1)</sup> aus Äthylendiamin und Diacetyl gewonnen worden ist. In Übereinstimmung mit diesem Forscher fanden wir, daß das Quecksilberchloriddoppelsalz der Base sich von 170° an unter Schwarzfärbung zersetzt und ihr Pikrat bei 150° schmilzt.

### III. Die Destillation der beiden Dicarbonsäuren im Vakuum,

führt hauptsächlich unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure zu den entsprechenden Monocarbonsäuren.

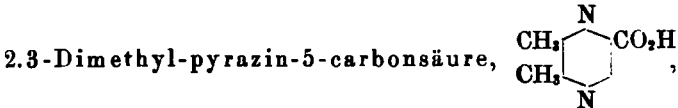
Daneben werden aus der Pyrazindicarbonsäure auch kleine Mengen von Pyrazin gebildet, das an dem fenchelartigen Geruch zu erkennen ist.

Die Pyrazin-monocarbonsäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 222°; Stöhr gibt den Schmelzpunkt zu 229° an; eine Silberbestimmung lieferte einen gut stimmenden Wert:

0.2694 g Sbst.: 0.1258 g Ag.

$C_6H_8N_2O_2$  Ag. Ber. Ag 46.70. Gef. Ag 46.72.

Die noch unbekante



bildet, aus heißem Wasser umkrystallisiert, feine, zu dichten Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 182° schmelzen; sie gibt mit Eisensulfat ein Orangerot von der Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Die Lösung ihres Ammoniumsalzes liefert mit Kupfersulfat ein hellgrünes, feinkrystallinisches Kupfersalz, mit Bleinitrat eine voluminöse Fällung von flockigen Nadeln; das Silbersalz ist schleimig.

0.2271 g Sbst.: 0.0988 g Ag.

$C_7H_7N_2O_2$  Ag. Ber. Ag 41.67. Gef. Ag 41.32.

### IV. Derivate der Pyrazin-*o*-dicarbonsäure.

#### 1. Anhydrid.

Als *o*-Dicarbonsäure gibt die neue Säure ein Anhydrid, allerdings nicht durch bloßes Erhitzen, da sie dabei unter Kohlensäureabspaltung zerfällt (s. oben). Man verfährt vielmehr in folgender Weise:

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissertation, Kiel 1897.

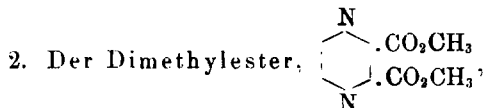
1 g Säure wird mit 3 ccm Thionylchlorid am Rückflußkühler gekocht, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Nach dem Eindampfen hinterbleibt das Anhydrid als ein blättriger Rückstand, der aus Essigester umkrystallisiert wird.

0.1267 g Sbst.: 20.55 ccm N (18°, 767 mm).

$C_6H_2N_2O_3$ . Ber. N 18.71. Gef. N 18.81.

Noch bequemer ist folgender Weg: man bringt die Säure durch Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid in Lösung, worauf bei der Abkühlung das Anhydrid in feinen Nadeln ausfällt.

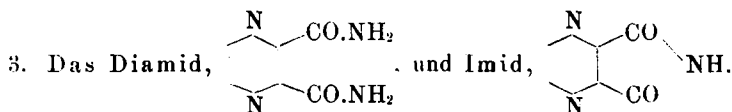
Das Anhydrid zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von ca. 170° an unter Schwarzfärbung. Im Vakuum läßt es sich unter teilweiser Zersetzung sublimieren. In kaltem Wasser löst es sich nur langsam unter Rückbildung der Säure, leicht beim Erwärmen; es ist löslich in Essigester und Aceton, schwer löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform, Äther.



wurde erhalten, indem man die Säure (1 Teil) in Methylalkohol (12 Teile) löste und in die durch Eis gekühlte Lösung Salzsäure bis zur Sättigung einleitete. Im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk eingedunstet, hinterließ die Lösung ein Öl, das erst nach tagelangem Stehen erstarrte. Zweckmäßiger dampft man die Lösung im Vakuum bei 45° ein; der Ester krystallisiert dann leichter. Er bildet farblose, spießförmige Krystalle, die von 47° an sintern und bei 50° klar schmelzen. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther.

0.1912 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 750 mm).

$C_8H_8O_4N_2$ . Ber. N 14.32. Gef. N 14.12.



Der Dimethylester wurde in überschüssigem, mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen: es hatte sich dann das Diamid als ein weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

0.1851 g Sbst.: 0.2910 g  $CO_2$ , 0.0699 g  $H_2O$ . — 0.1009 g Sbst.: 29.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_6H_6O_2N_4$ . Ber. C 43.32, H 3.66, N 33.79.

Gef. » 42.90, » 4.05, » 33.51.

Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; beim Kochen mit Wasser geht es in Lösung, fällt beim Abkühlen als schweres, sandiges Pulver aus, bildet stark glänzende, farblose Oktaeder und schmilzt nach vorheriger geringer Dunkelfärbung bei 240° unter Schäumen.

Erhitzt man das Amid im Vakuum, so entsteht das Imid,  $C_6H_5N_2O_2$ , als weißes Sublimat, das dann bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung flüchtig ist.

0.1215 g Sbst.: 0.2148 g  $CO_2$ , 0.0254 g  $H_2O$ . — 0.1012 g Sbst.: 24.9 ccm N (16°, 744 mm).

$C_6H_5O_2N_2$ . Ber. C 48.28, H 2.03, N 28.24.

Gef. » 48.41, » 2.85, » 27.94.

Es ist leicht in Aceton, schwer in Essigester, fast gar nicht in Äther und Benzol löslich. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in seidenglänzenden, flachen Stäbchen, aus warmem Wasser in schräg abgeschnittenen, flachen Prismen, die bei 245° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Es löst sich in verdünnten Alkalien und Ammoniak, nicht in Säuren. Versetzt man die alkoholische Lösung des Imids mit alkoholischem Kali, so fällt offenbar das Pyrazindicarbonimidkalium in zarten, flockigen Nadelchen aus.

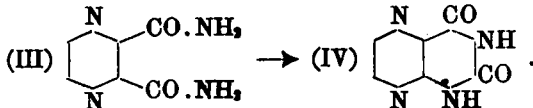
#### 4. Verhalten des Diamids gegen Bromlauge.

##### a) 1 Mol. Diamid und 2 Mol. Hypobromit.

S. Gabriel und J. Colman <sup>1)</sup> haben gezeigt, daß bei der Behandlung von Pyridin-4.5-dicarbonsäurediamid (I) mit Bromlauge neben Pyridin-4-amido-5-carbonsäure ein dem Chinazolin ähnlich konstituierter Körper entstanden war, den sie Dioxycopazolin (II) nannten:



In ähnlicher Weise erhielten wir aus dem Pyrazin-*o*-dicarbonsäurediamid (III) und Bromlauge den entsprechenden Dioxykörper (IV), der statt des Pyridinkernes den Pyrazinring enthält:



1 g Diamid löste man unter Umschütteln in 34 ccm einer Bromlauge, die in 280 ccm 10-prozentiger Kalilauge 16 g Brom enthielt, und erwärmte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2831 [1902].



die Lösung dann solange auf dem Wasserbade, bis beim Übersättigen mit Säure kein Brom mehr nachweisbar war. Während der Reaktion, namentlich beim Erwärmen, entwickelte sich viel Stickstoff. Über Nacht waren aus der Lösung Krystalle ausgefallen. Bei späteren Darstellungen ließ sich nach beendigter Reaktion durch Abkühlen in Eis und Impfung der gebildete Körper als dicker Krystallbrei schneller abscheiden. Die Krystalle wurden abgesogen und auf Ton getrocknet; sie stellten das Kaliumsalz des Dioxykörpers (IV) dar. Zur Isolierung der freien Verbindung wurde es in wenig heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt: Die Lösung blieb einen Augenblick klar, und gestand darauf zu einem dicken Krystallbrei. Ausbeute: 40% der Theorie.

Aus heißem Wasser schießt die Verbindung in langen Stäbchen an; im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich allmählich dunkler und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sie besitzt ausschließlich sauren Charakter; sie löst sich in Alkalien und Ammoniak, nicht in Säuren. Das oben genannte Dioxycopazolin, das ein Stickstoffatom weniger enthält, besitzt dagegen auch basische Eigenschaften.

0.1436 g Sbst.: 0.2297 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.0746 g Sbst.: 22.7 ccm N (23°, 765 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 43.86, H 2.46, N 34.21.  
Gef. » 43.56, » 2.65, » 34.44.

b) 1 Mol. Diamid und 1 Mol. Hypobromit.

Nimmt man nur 1 Mol. Hypobromit auf 1 Mol. Diamid, so wird unter Abspaltung von Ammoniak ein Carboxyamid verseift, während das andere der Hofmannschen Reaktion unterliegt, so daß man



erhält.

1 g fein gepulvertes Diamid wird in 17 ccm Bromlauge unter Umschütteln in Lösung gebracht; es tritt bald der Geruch nach Ammoniak auf. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist unter starker Ammoniakentwicklung das Brom verbraucht; eine Bildung von Stickstoff ist nicht zu beobachten. Aus der Lösung ist die Aminosäure direkt nur schwer zu isolieren. Nach Neutralisation mittels rauchender Salzsäure muß man durch allmählichen weiteren Zusatz von Salzsäure den Punkt finden, wo durch Reiben mit einem Glasstab eine Abscheidung an den geriebenen Stellen eintritt. Zweckmäßig führt man diesen Versuch bei einem aliquoten Teil mit gemessener Menge von Säure empirisch durch und berechnet dann die nötige Menge für die ganze Lösung. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man aus der neutralisierten Lösung die Säure in Form ihres schwer löslichen Bariumsalzes fällt und daraus die Säure mittels der nötigen Menge Salzsäure freimacht.

Aus heißem Wasser krystallisiert sie in kleinen verfilzten, weißen Nadeln, die bei 209—210° unter Schäumen schmelzen, ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar und als basischer Körper in verdünnten Säuren löslich; ihr Goldsalz bildet schwer lösliche, rhombische Prismen, das Platinsalz ist leicht löslich. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes erhält man ein schleimiges Silbersalz, ein schwach grünes, krystallinisches Kupfersalz und ein auch schwer lösliches, krystallinisches Bleisalz. Das Bariumsalz tritt in gut ausgebildeten Krystallen auf.

0.1300 g Sbst.: 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.1014 g Sbst.: 26.4 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2109 g Sbst.: 0.1180 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 43.12, H 3.62, N 30.27.

Gef. » 42.76, » 3.74, » 29.99.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ba. Ber. Ba 33.22. Gef. Ba 32.93.

## 2-Amido-pyrazin, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.

Erhitzt man die Amidopyrazincarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie in Amidopyrazin über.

Diese Reaktion wird zweckmäßig mit nur kleinen Portionen im Reagensglas vorgenommen: unter Kohlensäureabspaltung und teilweiser Verkohlung destilliert ein Öl, das an der oberen kalten Gefäßwand erstarrt. Da auch etwas Säure mitsublimiert war, wurde die gelbliche Kruste in Essigester aufgenommen, von der ungelöst bleibenden Amidosäure abfiltriert und die Lösung eingeengt, bis sich beim Abkühlen gelbliche Krystalle abschieden.

0.1272 g Sbst.: 0.2344 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.0720 g Sbst.: 26.1 ccm N (15°, 790 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.44, H 5.30, N 44.26.

Gef. » 50.26, » 5.38, » 43.97.

Beim Erhitzen sintert das Aminopyrazin von 110° an; bei 117° ist es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester; es ist unlöslich in Äther, Ligroin. Die wäßrige Lösung zeigt keine Reaktion auf Lackmus. Auf dem Wasserbad erwärmt, verflüchtigt es sich. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren; das leicht lösliche Chlorhydrat bildet beiderseits zugespitzte Nadeln, die in starker Salzsäure schwer löslich sind; das Nitrat krystallisiert in schräg abgeschnittenen Tafeln; das Jodhydrat stellt dunkelbraune Prismen dar, die sich in wenig Wasser farblos auflösen. Das Goldsalz schießt in schwer löslichen, kurzen Prismen an.

Das Pikrat, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, ist sehr schwer löslich; es bildet zarte Spieße, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich allmählich unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.1000 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 768).

$C_4H_5N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Ber. N 25.98. Gef. N 25.79.

Das Quecksilberchloridsalz fällt in weißen, zu Büscheln vereinigten, spießförmigen Nadeln aus; auch mit Silbernitrat erzeugt die Lösung des Amins einen voluminösen, weißen Niederschlag von flockigen, feinen Nadelchen.

Mit Chloroform und Kali behandelt, gibt das Amidopyrazin deutlich die Isonitrilreaktion.

### 700. Martin Löwensohn: Über Kondensation von $\gamma$ -Picolin mit *o*-Nitrobenzaldehyd.

[Aus dem Landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. November 1907.)

5 g  $\gamma$ -Picolin und 6 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 5 g frisch geschmolzenem Chlorzink in ein Bombenrohr eingeschlossen und 9—10 Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus dem Rohr gespült; es wurde der nicht verbrauchte Aldehyd abgetrieben, dann wurde alkalisch gemacht und das  $\gamma$ -Picolin übergetrieben. Nach kurzer Zeit schied sich das *o*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol ab. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98—100°.

0.1118 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.05 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ . Ber. C 68.97, H 4.46.

Gef. > 69.24, > 5.00.

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

Das salzsaure Salz entsteht auf Zusatz alkoholischer Salzsäure zur Base. Schmp. 191—192°.

0.0854 g Sbst.: 0.1148 g Ag Cl.

$C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$ . Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.27.

Das salpetersaure Salz scheidet sich auf Zusatz von stark verdünnter Salpetersäure zur alkoholischen Lösung des Stilbazols ab. Schmp. 95°.

0.1571 g Sbst.: 0.3086 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HNO_3$ . Ber. C 53.94, H 3.86.

Gef. > 53.57, > 3.92.

Das schwefelsaure Salz wird mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Schmp. 110°.

0.2095 g Sbst.: 0.1548 g Ba SO<sub>4</sub>.

$C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ . Ber. SO<sub>4</sub> 9.84. Gef. SO<sub>4</sub> 10.11.