

Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schliesst sich der letzte Ausweg, welcher der Prout'schen Hypothese noch offen geblieben war.

Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche schien mir nicht mehr nothwendig zu sein, besonders da das Ergebniss derselben mit demjenigen übereinstimmt, welches schon Stas sowie Kreichgauer bei Anwendung ganz anderer Reactionen erhalten hatten. Wenn sich auch die Genauigkeit der Gewichtsbestimmungen noch günstiger gestalten lässt, namentlich durch völliges Constanthalten der Temperatur des Waagenzimmers, so ist es doch zweifelhaft, ob man bei der Wägung von Glasgefassen, welche ungefähr 1 Liter Volum und 1 kg Gewicht besitzen, jemals dazu gelangen wird, kleinere Unterschiede als 0.1 mg mit Sicherheit festzustellen. Aber selbst im Falle dies gelänge, würden wie schon oben bemerkt, die etwa beobachteten Gewichtsänderungen ihres minimalen Betrages wegen für die Chemie doch von keiner reellen Bedeutung sein. In physikalischer Hinsicht dürfte es dagegen wohl Interesse bieten, die nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduction von Silber und Jod stets gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, denn es herrscht immerhin keine vollständige Sicherheit darüber, dass dieselben sämmtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.

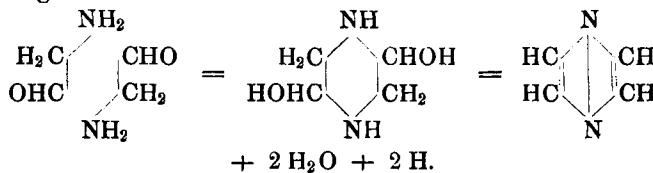
Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

352. Ludwig Wolff: Synthese des Pyrazins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Als ich vor mehreren Jahren die ersten experimentellen Anhaltungspunkte für die heute den Pyrazinen (Aldinen) beigelegte Constitution gefunden hatte, versuchte ich mit Hülfe der gleichen Reaction, die von der Bromlävulinsäure zum Tetramethylpyrazin führt, auch das Pyrazin selber darzustellen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das damals noch unbekannte Acetalamin, das bei der Abspaltung der Alkoholgruppen unter vorübergehender Bildung von Amidoacetaldehyd eine Condensation zu Pyrazin erleiden konnte im Sinne der Gleichungen:



Durch eine den gleichen Gegenstand behandelnde Veröffentlichung von Wohl¹⁾ sah ich mich veranlasst, über die Versuche kurz zu berichten²⁾), deren wesentliches Resultat die Isolirung des Acetalamins und Diacetalamins und die Beobachtung war, dass diese Basen durch Mineralsäuren leicht in Alkohol und Körper mit stark reducirenden Eigenschaften zersetzt werden. Die aus Acetalamin entstehende Verbindung ist inzwischen von E. Fischer als Amidoacetaldehyd erkannt worden.

Beim Erhitzen von Acetalamin mit Oxalsäure erhielt ich neben Alkohol u. s. w. ein neutrales, stickstoffhaltiges Oel, dessen Goldsalz nach wiederholter Krystallisation aus Wasser bei ca. 200° schmolz und nach einer Goldbestimmung 50.5 pCt. Gold zu enthalten schien.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2 \cdot (AuCl_3 \cdot HCl)_2 + H_2O$.

Procente: Au 50.6.

Ber. für $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 51.36.

Ueber dieses Ergebniss habe ich mich sehr vorsichtig und zwar folgendermaassen geäussert: »dasselbe (Goldsalz) scheint zufolge einer Goldbestimmung nach der Formel $C_4H_4N_2 \cdot (AuCl_3 \cdot HCl)_2 + H_2O$ zusammengesetzt zu sein, doch möchte ich mir hierüber endgültige Angaben vorbehalten.«

Den Nachweis, dass die dem Goldsalze zu Grunde liegende Base das gesuchte Pyrazin sei, vermochte ich nicht zu bringen.

Bald nach dieser Veröffentlichung fand ich, dass das Goldsalz nach der Formel $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt ist, allein die schlechte Ausbeute an dieser Verbindung setzte der Hoffnung, die freie Base in reinem Zustand darstellen zu können, ein Ziel.

Erst nachdem ich das Pyrazin auf anderem Wege gewonnen hatte und mit dessen Eigenschaften vertraut war, nahm ich die Versuche wieder auf und habe bei einem genauen Vergleich völlige Uebereinstimmung in dem Verhalten der Verbindungen verschiedener Herkunft beobachtet.

Beim Erhitzen von Acetalamin mit Oxalsäure entstehen demnach kleine Mengen von Pyrazin.

Der Wunsch, das Pyrazin in grösserer Menge bequem darstellen zu können, veranlasste mich, die früher gemachte Beobachtung über die leichte Zersetzung des Platinsalzes von Acetalamin in wässriger oder salzsaurer Lösung zu verfolgen, und tatsächlich gelang es mir, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen, als ich das Platinsalz mit Salzsäure und etwas Platinchlorid eindampfte und den Rückstand nach Zusatz von Sodalösung der Destillation unterwarf. Mit dem gleichen Erfolg lässt sich die früher bereits erwähnte Quecksilberchloriddoppelverbindung verwenden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 616.

²⁾ Diese Berichte 21, 1482.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Acetalamin wurde im Wesentlichen in der von mir angegebenen Weise durch 24stündiges Erhitzen von 1 Th. Chloracetal mit 8 Th. wässrigem Ammoniak (26 pCt.) dargestellt und aus 100 g Chloracetal 23 g Acetalamin und etwa 12 g Diacetalamin erhalten.

Die Trennung der Basen geschieht am besten nach der früher angegebenen, auch von Marckwald¹⁾ benutzten Methode, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Verbindungen in Aether beruht.

Zur Darstellung des Pyrazins verfuhr ich folgendermaassen:

In eine warme concentrirte Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid wurde 1 Th. Acetalamin und dann etwas mehr concentrirte Salzsäure eingetragen, als zur Lösung der ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelverbindung erforderlich war. Ich liess sodann die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen, filtrirte vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorür ab und trieb nach Zusatz von calcinirter Soda die flüchtigen Verbindungen mit Wasserdämpfen über. Zur Trennung des Pyrazins von Alkohol, Ammoniak u. s. w. wurde das Destillat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wieder abdestillirt und schliesslich das Pyrazin im Destillat mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Diese Doppelverbindung lieferte bei der Destillation mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium eine völlig neutrale Flüssigkeit, aus der kohlensaures Kalium das Pyrazin in Form eines leicht beweglichen Oeles abschied, das nach kurzer Zeit zu langen, weissen Nadeln erstarrte. Bei den Identificirungsversuchen fand ich meine über das Pyrazin gemachten Angaben bestätigt. Die Ausbeute beträgt 18—22 pCt. der Theorie, doch glaube ich, dass sich dieselbe noch bedeutend erhöhen lassen wird; es war mir bisher nicht möglich, die günstigsten Versuchsbedingungen durch eine grössere Anzahl von Versuchen festzustellen und die Nebenproducte zu untersuchen.

Bei der Analyse des aus Wasser umkristallisierten und über Schwefelsäure getrockneten Goldsalzes (Schmp. 200°) erhielt ich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$.

Procente: Au²⁾ 51.36, C 12.51, H 1.04, Cl 27.77.

Gef. » » 51.35, » 12.77, » 1.26, » 27.51.

Als ich dagegen die Goldbestimmungen in der üblichen Weise, durch directes Verbrennen des Salzes ausführte, wurden regelmässig Werthe erhalten, die um 0.5—1 pCt. Gold zu niedrig ausfielen; am Tiegeldeckel war stets ein Anflug von Gold zu bemerken. Genau dieselben Beobachtungen habe ich früher schon gemacht, und darauf

¹⁾ Diese Berichte 25, 2355.

²⁾ Mit Natriumäthylat ausgeführt; Wallach, diese Ber. 14, 753.

allein ist es auch zurückzuführen, dass ich anfänglich für das Goldsalz die oben erwähnte Formel in Betracht gezogen habe.

Die Analyse, welche Stoehr¹⁾ als Beleg für seine Zweifel an dieser Thatsache anführt, kann gegenüber der grossen Anzahl der vorliegenden Bestimmungen nicht in Betracht kommen; hat sich Stoehr davon überzeugt, dass sein Material, von dem nur 0.12 g (bei 100° getrocknet) zur Verfügung standen, wirklich rein war, und ob das-selbe nicht schon bei 100° eine geringe Zersetzung erlitten hat? —

Ueber einige Versuche mit Diacetalamin werde ich später be-richten.

Bei der Ausführung einzelner Versuche habe ich mich der erfolg-reichen Unterstützung des Hrn. Dr. Franz Scholl zu erfreuen gehabt.

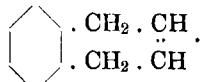
353. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber das Dihydro-naphtalin und einige seiner Derivate²⁾.

(Mittheilung von E. Bamberger.)

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die additionellen Wasserstoffatome des Dihydronapthalins nehmen nicht die Orthostellung — wie wir früher³⁾ annahmen — sondern die Parastellung ein; das durch Reduction von Naphtalin mittels Natrium und Aethylalkohol zu erhaltende Hydrür ist daher der Stammkohlen-wasserstoff des α -Naphtochinons:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 21.

²⁾ Diese Untersuchung ist im Wesentlichen von Ostern 1890 bis März 1892 ausgeführt worden. Ich habe über die hauptsächlichsten Resultate schon im März 1892 in der Sitzung der Berliner chemischen Gesellschaft referirt. Kurze Andeutungen finden sich in einer vorläufigen Mittheilung vom Mai 1891. Es war ursprünglich beabsichtigt, einen Gesamtbericht gleich in ausführlicher Form in Liebigs Annalen zu veröffentlichen (was später in Ge-meinschaft mit den beteiligten Herren auch noch geschehen wird); da aber in letzter Zeit wiederholt Publicationen verwandten Inhalts erschienen sind und ich zur Redaction einer ausführlichen Abhandlung so bald nicht die Zeit finden werde, so wird im Text ein kurzes Resumé der schon vor so langer Zeit erhaltenen Resultate gegeben. Vgl. übrigens die Inaugural-Dissertationen: B. Deicke, »Ueber alicyclische Alkine«, Köln 1892 und A. Reimann, »Ueber die Constitution des Dihydronapthalins«, München 1892.

³⁾ Diese Berichte 24, 1887.