

**366. Ludwig Wolff: Bemerkungen zu den Abhandlungen von C. Stoehr »über Pyrazine und Piperazine«<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 13. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In zwei vor Kurzem erschienenen Abhandlungen erwähnt Stoehr die Bildung von Pyrazin aus Piperazin und bespricht dann sehr ausführlich die Versuche, welche er mit Dimethylpyrazin (Etard's Glycolin) und Dimethyläthylpyrazin angestellt hat. Die dabei gemachten Beobachtungen verleiten ihn, eine allgemeine Charakteristik der Pyrazine zu geben, wobei frühere Versuche anderer Fachgenossen nur dann eine Berücksichtigung erfahren, wenn dieselben mit Stoehr's eigenartigen Deductionen im Widerspruch stehen; man gewinnt den Eindruck, als ob erst jetzt die chemische Natur der Pyrazine aufgeklärt worden wäre.

Stoehr geht von der Ansicht aus, dass alle Eigenthümlichkeiten der von ihm untersuchten Basen sich bei deren Homologen wiederfinden müssen, er kommt dabei mit meinen Beobachtungen in Conflict und hilft sich in der einfachsten Weise dadurch, dass er dieselben für unrichtig erklärt<sup>2)</sup>; auch nicht in einem einzigen Falle hat er versucht, seinen Zweifeln eine experimentelle Grundlage zu geben. Und wie bequem hatte es Stoehr, dies bei dem Platinsalz des so leicht zugänglichen Tetramethylpyrazins zu thun!

Gewiss hat ein Jeder die Pflicht, irrthümliche Angaben zu corrigiren, aber man muss dabei vorsichtig und vor Allem gewissenhaft verfahren, um dem Vorwurf zu entgehen, man habe, statt eine Klärung der Verhältnisse zu erzielen, lediglich eine Verwirrung in das Gebiet hineingetragen.

Wie weit sich Stoehr bei seiner Besprechung meiner Versuche an diese gewiss allgemein anerkannten Grundsätze gehalten hat, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

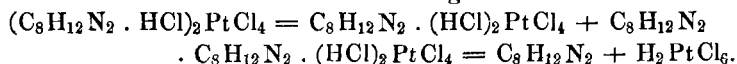
S. 446 giebt Stoehr an, dass die Pyrazine in allen untersuchten Salzen stets einsäurig auftreten, in den Platinsalzen auch ausnahmsweise 2 Aequiv. Säure binden können, und dass die Platinsalze verschiedener Zusammensetzung beim Kochen mit Wasser in sehr schwer lösliche Platinosalze, z. B.  $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ , übergehen. Meine Angabe, das Salz des Tetramethylpyrazins,  $(C_8H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , scheide beim Kochen mit Wasser freie Base ab, wird in Folge dessen dahin interpretirt, dass das, was ich für die Base hielt, das schwer lösliche Platinosalz gewesen sein müsse.

Ich habe den Versuch etwas anders angestellt, als Stoehr denkt.

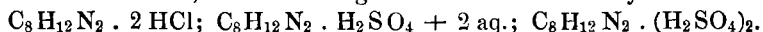
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 439; 48, 18.    <sup>2)</sup> l. c. 446, 453.

Wenn man das Salz mit Wasser am absteigenden Kühler kocht, so geht mit dem ersten Wassertropfen so viel freie Base über, dass letztere sich im Kühlrohr in langen Nadeln absetzt; nach wenigen Minuten ist diese Umsetzung beendet und im Rückstand findet sich das Salz  $C_8H_{12}N_2 \cdot (HCl)_2PtCl_4$ .

Kocht man dann noch längere Zeit, so destillirt langsam Base ab, während im Destillirkolben Platinchlorid zurückbleibt. Ein schwer lösliches Platinosalz entsteht nicht, es findet lediglich eine Dissociation statt nach den Gleichungen:



Uebrigens gelingt es auch leicht, Salze mit 2 und mehr Aequiv. Säure darzustellen, z. B. sind folgende Salze von mir analysirt worden:



Was würde man wohl sagen, wenn ich, mir Stoehr's Verfahren zum Muster nehmend, auf Grund der Thatsache, dass Pyrazin und Tetramethylpyrazin völlig neutral reagirende Verbindungen sind, behaupten würde, Stoehr habe das Dimethylpyrazin, das alkalisch reagirt, nicht rein in Händen gehabt?

Unter dem Namen Pyrazin beschreibt Stoehr eine bei 138—140° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit, welche zugestandenermaassen nicht einheitlich war und ein bei 245° schmelzendes Goldsalz lieferte, dessen Zusammensetzung,  $C_4H_4N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , durch eine Goldbestimmung festgestellt wurde. Dieses karge Beobachtungsmaterial genügte Stoehr, meine Angaben über den Siedepunkt des Pyrazins (115°) und die Zusammensetzung des Goldsalzes,  $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ , in Zweifel zu ziehen. In der 2. Abhandlung konnte Stoehr meine Beobachtung über das aus Wasser umkrystallisirte Goldsalz bestätigen, er giebt ausserdem den Schmelzpunkt des Pikrates an, so dass man jetzt wenigstens einen Anhaltspunkt für die Annahme hat, in Stoehr's Product sei etwas Pyrazin enthalten gewesen. Möge Stoehr sich die Mühe geben, das Pyrazin rein darzustellen, dann wird er finden, dass dasselbe ein prächtig krystallisirender Körper ist, dessen Siedepunkt um 23—25° niedriger liegt, als angenommen wird.

Au  $AuCl_3$ , in Zweifel zu ziehen. In der 2. Abhandlung konnte Stoehr meine Beobachtung über das aus Wasser umkrystallisirte Goldsalz bestätigen, er giebt ausserdem den Schmelzpunkt des Pikrates an, so dass man jetzt wenigstens einen Anhaltspunkt für die Annahme hat, in Stoehr's Product sei etwas Pyrazin enthalten gewesen. Möge Stoehr sich die Mühe geben, das Pyrazin rein darzustellen, dann wird er finden, dass dasselbe ein prächtig krystallisirender Körper ist, dessen Siedepunkt um 23—25° niedriger liegt, als angenommen wird.

Ein gleiches Schicksal wird den von Hrn. Dr. Scholl ausgeführten Schmelzpunkt- und Siedepunktbestimmungen der Tetramethylpiperazine zu Theil. Bezüglich der Schmelzpunkte muss ich die Antwort schuldig bleiben, weil ich Stoehr's Theorien nicht mehr zu folgen vermag, bezüglich der Siedepunkte schicke ich die Bemerkung voraus, dass sämmtliche Verbindungen in analysenreinem Zustand uns zur Verfügung standen.

Die Veranlassung zu den »Differenzen« findet Stoehr in der Beobachtung, dass seine beiden Dimethylpiperazine höher sieden

als die entsprechende Pyrazinbase, während nach unseren Versuchen bei den Tetramethylderivaten die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen.

Ich möchte demgegenüber nur darauf hinweisen, dass die in Rede stehenden Verbindungen geometrisch-isomer sind und bis jetzt unmöglich ein Feld für rechnerische Thätigkeit abgeben können.

Solange Stoehr die Schmelzpunkte und Siedepunkte berechnet und lediglich die dabei gewonnenen Resultate unseren Beobachtungen gegenüberstellt, liegt für mich und Hrn. Dr. Scholl keine Veranlassung zu einer Controle derselben vor; die Zukunft wird lehren, auf welcher Seite der Irrthum sich befindet.

Schliesslich noch ein Wort über die Constitution des Pyrazins.

In meiner ersten, vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> über das Tetramethylpyrazin habe ich Versuche beschrieben, welche die Existenz einer directen Bindung zwischen den Stickstoffatomen wahrscheinlich machten und erwähnt, die von Oeconomides und Wleugel in Betracht gezogenen Formeln seien mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen.

Wenn Stoehr<sup>2)</sup> diese Bemerkung, zu der ich damals vollkommen berechtigt war, heute zur Discussion hervorholt, so ist dies nur ein Beweis, dass er meine Abhandlung nicht sorgfältig genug gelesen hat und die einschlägige Literatur nicht kennt.

In meiner letzten Notiz<sup>3)</sup> habe ich die Frage nach den Bindungsverhältnissen im Kern nur kurz berührt und nicht zu lösen versucht. Auch ich halte diese Frage noch für offen, behalte mir aber bis zur Entscheidung das Recht vor, in meinen Abhandlungen diejenige Formel zu benutzen, welche meiner Meinung nach die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Jena, Juli 1893.

### 367. Edv. Hjelt: Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe.

(Eingeg. am 15. Juli; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einbasischen und zweibasischen  $\gamma$ -Oxysäuren<sup>4)</sup> habe ich Versuche angestellt, um zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die Atom-

verkettung:  $\begin{array}{l} > \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ > \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  die Neigung zur Anhydridbildung beein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 431.

<sup>2)</sup> l. c. 22.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 722.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1236 und 25, 3173.