

einem Uhrglas offen im Laboratorium gelegen hatte, verbrauchten dann nur 15.67 ccm statt berechneter 15.84 ccm Chlorwasserstoffsäure.

Dagegen verbrauchten 0.1970 g Salz, das während derselben Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, 12.55 ccm, berechnet 12.52 ccm Säure.

Da das Kalium-xanthogenat also gut in trockner Luft aufbewahrt werden kann, und da es außerdem durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, in dem es in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte löslich ist, leicht und effektiv gereinigt werden kann, so braucht seine Zersetzung kein Hindernis für seine Anwendung in der Analyse zu sein.

Lund, Universität, November 1913.

**488. S. Gabriel: Einwirkung von Ammoniak auf  $\omega$ -Brom-acetophenon.**

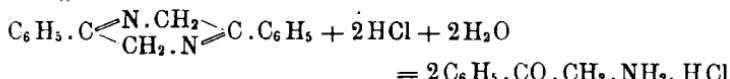
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. November 1913.)

Die aus einer Lösung von  $\omega$ -Brom-acetophenon in alkoholischem Ammoniak sich ausscheidenden gelbroten Krystalle (K) geben, wie ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> beschrieben habe, bei der Behandlung mit Salzsäure

I. Amino-acetophenon-chlorhydrat,  $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2$ , HCl,  
II. Diphenacylamin-chlorhydrat,  $(C_6H_5.CO.CH_2)_2NH$ , HCl und  
III. 2.5-Diphenyl-pyrazin,  $C_{16}H_{12}N_2$ , vom Schmp. 194°.

Das erstgenannte war aus dem in den roten Krystallen (K) ursprünglich enthaltenen orangefarbenen Dihydro-2.5-diphenyl-pyrazin durch Hydratation unter dem Einfluß der Salzsäure nach der Gleichung:



hervorgegangen, und das dritte, 2.5-Diphenyl-pyrazin, hatte sich durch spontane Oxydation der Dihydrobase gebildet.

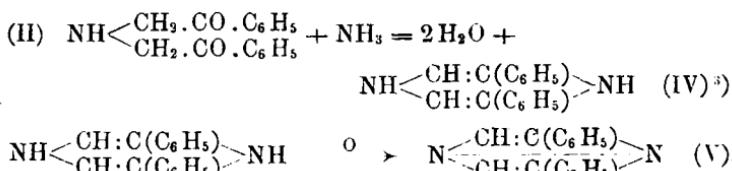
Die sekundäre Base II dagegen sollte in den gelbroten Krystallen präexistieren.

Erwägt man aber, daß diese Base in Alkohol leicht löslich ist, und nur unter großen Verlusten umkristallisiert werden kann, weil

<sup>1)</sup> B. 41, 1143 [1908].

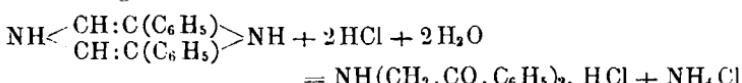
sie in der Lösung größtenteils verharzt<sup>1</sup>), so erscheint es doch gewagt anzunehmen, daß sie sich bei obiger Reaktion aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden habe.

Nun hat Frank Tutin<sup>2)</sup> vor einiger Zeit beobachtet, daß Diphenacyl-amin (II) und Ammoniak nach folgendem Schema 2,6-Diphenylpyrazin (V) ergeben:



Das Zwischenprodukt IV, Dihydro-2,6-diphenyl-pyrazin, ist von ihm nicht gefaßt worden, war also vorläufig hypothetischer Natur.

Es schien mir nicht ausgeschlossen, daß grade diese Dihydrobase statt des Diphenacyl-amins in den eingangs erwähnten roten Krystallen (K) enthalten ist und erst bei deren Behandlung mit Salzsäure nach der Gleichung:



gespalten wird; neben dem Diphenacyl-amin sollte dann also Ammoniak auftreten.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Portion der roten Kry-stalle (K), die durch Waschen mit 96-prozentigem Alkohol vom Brom-ammonium völlig befreit waren, in der früher angegebenen Weise mit Salzsäure behandelt; in der Tat ergaben sich neben den Produkten I, II und III reichliche Mengen von Salmiak, die also auf eine Re-aktion im Sinne der letzten Gleichung hindeuten.

Um der Dihydrobase selber habhaft zu werden, wurden 2 g Diphenacyl-amin-chlorhydrat mit 30 ccm ca. 4-fach *n*. alkoholischem Ammoniak durchgeschüttelt, noch 5 ccm desselben Ammoniaks zur Klärung des Gemisches zugefügt und die orangefarbene Lösung im ver-

<sup>1)</sup> B, 41, 1145 [1908].

2) Soc. 97, 2571 [1910]; Z. 11, I, 570. Schon zuvor hatten A. T. Mason und G. R. Winder (Soc. 63, 1355; B. 27 Ref., 185 [1894]) aus Diphenacyl-benzyl-amin,  $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.NC_6H_5$ , durch Einwirkung von Ammoniak resp. primären Aminen Derivate des Dihydro-2,6-diphenyl-pyrazins erhalten, z. B. mittels des Anilins das Dihydro-4-benzyl-1,2,6-triphenyl-pyrazin.

3) Oder:  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}$ , *i. c.* 2497.

schlossenen Gefäß stehen gelassen. Es erfüllte sich schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Krystallnadeln, die am nächsten Tage schnell abgesogen, schnell aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei  $50^{\circ}$  getrocknet wurden. Sie erwiesen sich als das erwartete

Dihydro-2.6-diphenyl-pyrazin,  $C_{16}H_{14}N_2$ .

0.1230 g Sbst.: 0.3687 g  $CO_2$ , 0.0674 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}N_2$ . Ber. C 82.06, H 5.98.

Gef. » 81.74, » 6.09.

Die Base krystallisiert in orangegelben Nadeln vom Schmp.  $139^{\circ}$  —  $140^{\circ}$ . Im Luftbade schmilzt sie auch schon bei  $100^{\circ}$  nach längerer Zeit; sie nimmt beim Stehen an der Luft allmählich eine rostbraune Farbe an, die sich nach und nach aufhellt, während die vorher völlig durchsichtigen Nadeln trübe und rauh werden, und so sinkt ihr Schmelzpunkt infolge der Beimischung des durch freiwillige Oxydation entstandenen 2.6-Diphenyl-pyrazins. Etwas schneller verläuft die Oxydation in alkoholischer Lösung, deren orangerote Färbung nach längerem Stehen allmählich hellgelb wird, während sich Nadeln des bereits von Mason und Winder<sup>1)</sup>, später von Tutin beschriebenen 2.6-Diphenyl-pyrazins vom Schmp.  $92^{\circ}$  (T.  $90^{\circ}$ ) abscheiden. Ihre Analyse<sup>2)</sup> ergab:

0.1261 g Sbst.: 0.3815 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{12}N_2$ . Ber. C 82.75, H 5.17.

Gef. » 82.50, » 5.34.

Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Dihydrobase mit braunroter Farbe, welche nach kurzer Zeit von selbst, schnell beim Erwärmen, völlig verschwindet, während die Lösung zu einem Brei farbloser Schuppen des Diphenacyl-amin-chlorhydrats (Schmp.  $238^{\circ}$ ) gesteht und Chlorammonium in Lösung geht.

Die Lösung der Base in Eisessig ist blutrot und wird durch etwas Salpetrig- oder Salpetersäure fast völlig entfärbt, ebenfalls unter Bildung von 2.6-Diphenyl-pyrazin. Die nämliche Oxydation lässt sich mit Chlorwasser erzielen.

<sup>1)</sup> Soc. 63, 1368 (B. 27, Ref. 135 [1894]).

<sup>2)</sup> Tutin, Soc. 97, 2501, gibt versehentlich folgende Daten: Ber. C 79.3, H 5.0. Gef. C 79.3, H 5.2 für 2.6-Diphenyl-pyrazin; ferner Ber. C 79.3, H 5.0. Gef. C 79.5, H 5.1 für 2.5-Diphenyl-pyrazin.