Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

28. Ueber Pyrazine und Piperazine;

von

C. Stoehr.

IV. Abhandlung.

Schon seit längerer Zeit sind Angehörige derjenigen Körperklasse bekannt, welche man heute als Pyrazine bezeichnet, so namentlich jene bei der Reduction von Isonitrosoketonen zuerst beobachteten und deshalb so benannten „Ketine“, wie sie aus dem Laboratorium V. Meyer's hervorgegangen sind. Ganz allgemein scheinen diese Paradiazine gebildet zu werden aus α -Amidocarbonylverbindungen, aus Verbindungen von dem allgemeinen Typus $R-CO-CH(NH_2)-R'$, resp. da, wo die Entstehung solcher erwartet werden könnte, indem zwei ihrer Moleküle sich zusammenlagern unter Austritt von Wasser und Wasserstoff. Durch Variation von R und R' sind auf diese Weise verschiedene Repräsentanten dieser Körperklasse erhalten worden. Ist $R = R' = H$, so resultirt die Stammsubstanz, das Pyrazin, wie es auch auf diesem Wege sich gewinnen lässt.¹⁾

Von dieser Darstellungsweise der Pyrazine lässt sich jedoch nicht sagen, dass sie einigermaßen zufriedenstellende Resultate liefere hinsichtlich ihrer quantitativen Ergebnisse. Als ich daher gelegentlich meiner Untersuchungen über die Pyridinbasen der β -Reihe eine Methode suchte und auf dem von Storch²⁾ bereits angedeuteten Wege fand, diese Körper, wenigstens das methylyrte und das äthylirte Pyridin, rasch und in beliebiger Menge zu beschaffen durch directe Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat und dabei die Beobachtung machte, dass neben den Monazinen der Pyridinreihe auch Diazine gebildet wurden, Basen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$, so lag es nahe, zu versuchen,

¹⁾ L. Wolff, Ber. 26, 1880; S. Gabriel u. G. Pinkus, das. S. 2207.

²⁾ Ber. 19, 2456; vergl. dies. Journ. [2] 45, 21.

ob nicht durch entsprechende Modification des Verfahrens die ausschliessliche Bildung dieser Diazine sich erzielen liesse. Als Ammoniakquelle wurde der ammoniakreichere Salmiak gewählt, wobei in der That das gewünschte Resultat erreicht wurde, jedoch keineswegs mit befriedigender Ausbeute. Eine ganz wesentliche Verbesserung ergab die Combination der beiden Methoden, die gleichzeitige Anwendung von Salmiak und Ammoniumphosphat, wobei es freilich namentlich auf die Mengenverhältnisse ankommt. Die gewünschten Diazine konnten auf diesem Wege leicht und in so beträchtlicher Menge gewonnen werden, dass das Verfahren zu ihrer technischen Erzeugung Anwendung finden konnte.¹⁾

Als Hauptprodukt tritt dabei ein Diazin, $C_6H_8N_2$, auf, welches sich als identisch erwies mit jenem als „Ketin“ bezeichneten Reduktionsprodukte des Isonitrosoacetons, das Dimethylpyrazin. Seine Entstehung ist offenbar zurückzuführen gleich jener von β -Methylpyridin auf die Bildung von Acrolein aus Glycerin. Wie dort 2 Mol. Acrolein und ein Molekül Ammoniak sich betheiligen am Aufbau der Pyridinbase, so hier 2 Mol. Acrolein und zwei Mol. Ammoniak an der Bildung des dimethylirten Pyrazins, wobei sich das Ammoniak der Aethylengruppe gegenüber ebenso zu verhalten scheint, wie gegenüber der Aldehydgruppe. Der Effect wenigstens ist der nämliche, als wenn der ungesättigte Aldehyd durch Ammoniak in α -Amidopropylaldehyd übergeführt würde und 2 Mol. desselben unter Austritt von Wasser und Wasserstoff zum Diazin sich condensirten:

Aber auch Aldehyd tritt bei der Reaction auf und auf seine Gegenwart ist jedenfalls die gleichzeitige, jedoch nur in

¹⁾ D.R.P. Nr. 73704 und Zus. Pat. Nr. 75298.

untergeordneter Menge stattfindende Bildung des homologen Dimethyläthylpyrazins, $C_8H_{12}N_2$, zurückzuführen, indem 2 Mol. Ammoniak mit 2 Mol. Acrolein und 1 Mol. Aldehyd in Reaction treten. Will man die Thatsache durch eine Gleichung zu veranschaulichen suchen, so kann dies folgendermassen geschehen:

Ein Austritt von Wasserstoff würde demnach nicht erfolgen wie bei der Bildung des dimethylirten Pyrazins, dieser Wasserstoff vielmehr benutzt werden zur Erzeugung der Aethylgruppe aus der Aethylengruppe.

Diese beiden Pyrazine, das Dimethylpyrazin und das Dimethyläthylpyrazin, ersteres in weitaus überwiegender Menge, sind die Hauptprodukte, fast die einzigen Produkte der Reaction; höhere Homologe treten nur in verschwindend kleiner Menge auf, niedere überhaupt nicht, während bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat allein als Hauptprodukt das dem Dimethylpyrazin entsprechende β -Methylpyridin erzeugt wird, daneben β -Aethylpyridin als die mit Dimethyläthylpyrazin correspondirende Verbindung, ferner aber auch höhere Homologe auftreten, sowie nicht unbeträchtliche Mengen von Pyridin.¹⁾ An dieser synthetischen Bildung von Pyridin dürfte sich vielleicht ebenfalls Aldehyd theilnehmen neben Acrolein und man käme zu folgender Bildungsgleichung:

eine Gleichung freilich, welche wesentlich hypothetischer Natur ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 23.

Die Stammsubstanz der Pyrazine, das
Pyrazin,

konnte jedoch ebenfalls nach dieser Methode leicht gewonnen werden, wenn auch nicht direct, so doch aus dem Hauptprodukte der Reaction, dem dimethylirten Pyrazin, durch seine Oxydation zu einer Pyrazindicarbonsäure; letztere zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig auf ca. 200° quantitativ in Kohlendioxyd und Pyrazin. Da nun das Dimethylpyrazin sich leicht und in beliebiger Menge nach obigem Verfahren aus Glycerin darstellen lässt, so ist diese Methode unter den bis heute bekannten Darstellungsweisen des Pyrazins wohl die vortheilhafteste, zumal direct ein völlig reines Produkt erzielt wird.

In wasserfreiem Zustand erhält man das Pyrazin aus seiner wässrigen Lösung, wie sie bei der Destillation gewonnen wird, indem man die Base mittelst Alkali abscheidet, in alkoholfreiem Aether aufnimmt und diese ätherische Lösung durch festes Kali entwässert. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt das Pyrazin als eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer blendend weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrt, deren Siedepunkt zu 120° angegeben wurde. Diese Angabe bedarf insofern einer kleinen Berichtigung, als das zur Siedepunktsbestimmung benutzte Thermometer, welches seit Jahren zu ähnlichen Zwecken im Gebrauche war und bei früherer Controlle als richtig sich erwiesen hatte, im Laufe der Zeit nicht unwesentlich an Genauigkeit eingebüsst, seinen Nullpunkt verändert hat; bei einer erneuten Prüfung wurde derselbe bei +2° beobachtet. In Folge dessen sind meine früheren Angaben über den Siedepunkt des Pyrazins sowohl als auch des methylirten und dimethylirten Pyrazins etwas zu hoch ausgefallen. Die Siedepunktsbestimmungen wurden daher mit genau controllirten Instrumenten wiederholt und so der Siedepunkt des wasserfreien, absolut reinen Pyrazins bei 118° gefunden (Faden ganz

in Dampf; 768,4 Mm. Barometerstand). Eine daneben und unter ganz denselben Bedingungen ausgeführte Siedepunktsbestimmung des Pyridins ergab 115°. Das Pyrazin siedet demnach 3° höher als die Stammsubstanz der Pyridinbasen.¹⁾

Vergleicht man die drei hinsichtlich ihrer Constitution sich nahestehenden Körper: Pyrazin, Pyridin und Benzol, so ergibt sich, dass mit steigendem Molekulargewicht auch die spec. Gewichte zunehmen, desgleichen die Siedepunkte sich erhöhen. Bei der Hydrirung findet eine Stetigkeit bez. der Aenderung in den Siedepunkten insofern nicht statt, als die Hexahydroprodukte von Benzol und Pyridin niedriger siedend als ihre Stammsubstanzen, während beim Pyrazin das Verhältniss sich umkehrt, wie folgende Tabelle veranschaulicht.

	Benzol, C_6H_6	Pyridin, C_5H_5N	Pyrazin, $C_4H_4N_2$
Molekular Gewicht	78	79	80
Specifisches Gewicht	0,899	1,0025	wahrscheinl. grösser als 1,04 (= spec. Gew. von Methylpyrazin)
Siedepunkt (corr.)	80,5°	115°	118°
Siedepunkt des Hexahydroprodukts	79°—79,5°	106°	145°—146°

Das Pyrazin ist im Gegensatz zum Pyridin und zum Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von grossem Krystallisationsvermögen. Sein Schmelzpunkt wurde

¹⁾ Eine „Antwort an C. Stoehr“ nennt es L. Wolff (Ber. 27. 2018), wenn er die ganze Haltlosigkeit seiner unmotivirten „Bemerkungen“ von früher stillschweigend einräumen muss und nur noch versucht, seine Angaben über Siede- und Schmelzpunkt des Pyrazins aufrecht zu halten, nicht auf Grund eigener Beobachtungen, sondern indem er sich von Hrn. S. Gabriel erbetener Versuchsergebnisse bedient. Die Versuche Gabriel's sind mit 0,5 Grm., resp. 1,7 Grm. Substanz ausgeführt, also mit einer unzureichenden Menge von Material, wenn es sich um genaue Ermittlung eines Siedepunktes handelt. Solche Quantitäten genügen allenfalls zu einer Identificirung, und mehr scheint Hr. Gabriel auch nicht beabsichtigt zu haben. Uebrigens stimmen Gabriel's Angaben mit jenen von Wolff keineswegs überein; es sind vielmehr Mittelwerthe zwischen den Befunden von Wolff und mir. Schon aus diesem Grunde kann ihnen eine Beweiskraft im Sinne Wolff's nicht zuerkannt werden. Meine obigen Versuche erledigen die Frage vollkommen.

bei 47° gefunden. Diese frühere Angabe bedarf keinerlei Berichtigung, da die Bestimmung des Schmelzpunktes mit einem anderen Instrument ausgeführt wurde als jene des Siedepunktes und zwar durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Substanz, welche in genügender Menge zur Verfügung stand, um diese einzig zuverlässige Methode in Anwendung zu bringen. Das verflüssigte Pyrazin erleidet leicht Ueberschmelzung, bleibt beim Abkühlen gewöhnlich flüssig bis 45° oder 44° ; die alsdann beginnende Krystallisation erstreckt sich rasch über die gesammte Flüssigkeit, das Thermometer steigt momentan auf 47° und verharrt constant bei dieser Temperatur während des Erstarrungsprocesses. Bei Bestimmungen im Capillarrohr lässt sich der Schmelzpunkt leicht einige Grade höher finden. Nach den von Wolff benutzten Angaben Gabriel's beginnt das Pyrazin im Capillarrohr bei 46° an den Wandungen zu sintern und ist bei 52° — 53° völlig geschmolzen; nach Wolff's eigenen Beobachtungen soll es sogar erst bei 55° schmelzen. Dieser höhere Schmelzpunkt ist zurückzuführen auf die ungenauere Methode seiner Bestimmung.

Die Elementaranalyse der freien Base ergab folgende Werthe:
 0,1884 Grm. lieferten 0,0922 Grm. H_2O und 0,4132 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_4H_4N_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,82 %
H	5,00	5,41 „

Das Pyrazin bildet oberhalb 47° eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unterhalb dieser Temperatur erstarrt es krystallinisch zu blendend weissen Blättern; beim Verdunsten seiner Lösung in wenig Aether erhält man es in wasserklaren, harten, tafelförmigen oder prismatischen Krystallen, welche oft beträchtliche Grösse erreichen, zur krystallographischen Untersuchung jedoch wenig geeignet sind, weil ihnen gewöhnlich die Endflächen fehlen.

Herr Dr. A. Fock-Berlin theilt mir folgendes über dieselben mit:

„Die farblosen Krystalle sind von kurzprismatischem Habitus und ohne Endflächen. Der Prismenwinkel beträgt $65^{\circ} 14'$. Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes liegen parallel und senkrecht zu den Kanten“.

Das Pyrazin löst sich leicht in Wasser, in der Hitze wie

in der Kälte, mischt sich damit, ohne dass Erwärmung beobachtet werden konnte wie bei seinen Homologen. Auch in Alkohol und in Aether löst es sich leicht. Für sich sowohl wie mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Base leicht und bildet mit Salzsäure feine, weisse Nebel. Ihr Geruch ist dem der homologen Basen sehr ähnlich, schwach narkotisch; in sehr verdünntem Zustande erscheint er nicht unangenehm. Die Dämpfe verbrennen mit röthlicher Flamme und starkem Geruch nach Blausäure. Die basische Natur des Pyrazins ist weit schwächer ausgeprägt als beim Pyridin. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt es nicht die Widerstandsfähigkeit wie jene Stammsubstanz der Alkaloide; von Permanganat wird es schon in der Kälte angegriffen unter Abscheidung von Braunstein. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Jod-Jodkaliumlösung, so scheidet sich ein braunes, krystallinisches Perjodid ab, welches beim Erhitzen in Lösung geht und beim Abkühlen sich ausscheidet in sehr regelmässig ausgebildeten, glänzenden Kryställchen mit dem grauen Farbenton der Jodkrystalle. Mit Brom verbindet sich das wasserfreie Pyrazin unter Erwärmung zu einem schön krystallisirten Produkt, das in Aether leicht sich löst, aber höchst unbeständig ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Dissociation erleidet. In der wässrigen Lösung der Base entsteht, falls sie irgend concentrirt ist, auf Zusatz von Bromwasser ein dicker, gelber Niederschlag; bei starker Verdünnung scheiden sich feine, glänzende Nadelchen ab. Das Additionsprodukt geht beim Erhitzen in Lösung unter theilweiser Dissociation; beim Abkühlen der Lösung erhält man oft mehrere Centimeter lange, glänzende Nadeln, die jedoch schon beim Trocknen an der Luft rasch Zerfall erleiden in die flüchtigen Componenten.

In seinen Salzen, desgleichen in seinem Verhalten zu Jodmethyl spielt das Pyrazin gleich seinen Homologen die Rolle einer einsäurigen, nur ausnahmsweise auch die einer zweisäurigen Base. Manche seiner Doppelsalze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit oder Krystallisationsfähigkeit aus.

Chlorwasserstoffsäures Pyrazin, $C_4H_4N_2 \cdot HCl$. Bei der schwach basischen Natur des Pyrazins kann sein Chlorhydrat nicht in der gewöhnlichen Weise dargestellt werden

durch Verdunsten einer Lösung der Base in Salzsäure. Selbst beim Eindampfen mit conc. Salzsäure verflüchtigt sich das Pyrazin grössten Theils zugleich mit der Säure. Am vortheilhaftesten operirt man mit der wasserfreien Base und gasförmiger Salzsäure oder man benutzt die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates in absolutem Alkohol, Aether oder Benzol zu seiner Darstellung, löst das Pyrazin in einem dieser Lösungsmittel und leitet trockne, gasförmige Salzsäure ein. Bringt man das in solcher Weise mittelst absolutem Alkohol dargestellte Salz durch Erhitzen in Lösung, so scheidet es sich beim Abkühlen in derben, Centimeter langen, lebhaft glänzenden, wasserfreien Prismen ab; auf Zusatz von wasserfreiem Aether zu den Mutterlaugen erhält man weitere Abscheidungen. Das Salz schmilzt nicht im Capillarrohr, sondern sublimirt, verflüchtigt sich auch im zugeschmolzenen Röhrchen in den kälteren Theil desselben ohne zu schmelzen, ist überhaupt sehr flüchtig schon bei Wasserbadtemperatur. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es im Exsiccator fortschreitende Dissociation unter Verflüchtigung seiner Bestandtheile. An der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst. In Wasser ist es ungewein leicht löslich; seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0,1284 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben 0,1573 Grm. AgCl, entsprechend 0,0388 Grm. Cl.

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot HCl$:		Gefunden:
Cl	30,41	30,22 %.

Salpetersaures Pyrazin, $C_4H_4N_2 \cdot HNO_3$, wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie das vorige Salz. Man fügt concentrirte, reine Salpetersäure zur Lösung der Base in absolutem Alkohol und löst die sofort sich bildende krystallinische Abscheidung unter Erwärmen wieder auf. Beim Abkühlen scheidet sich das Pyrazinnitrat in völlig farblosen, spröden, lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen, resp. Krystallaggregaten ab, welche sehr schwer löslich sind in kaltem, leicht in heissem, absolutem Alkohol, sehr leicht sich lösen in Wasser. Es ist weit weniger hygroskopisch als das Chlorhydrat und krystallisirt ebenfalls wasserfrei, sublimirt aber gleichfalls wie jenes schon bei Wasserbadtemperatur. Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt es bei ca. 150° unter Gelbfärbung zu schmelzen und wird gleichzeitig unter Gasentwicklung aus dem Röhrchen gedrängt.

0,1486 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, gaben 0,0553 Grm. H_2O und 0,1830 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot HNO_3$:		Gefunden:
C	33,56	33,58 %
H	3,49	4,10 „

Schwefelsaures Pyrazin, $C_4H_4N_2 \cdot H_2SO_4$. Bringt man zu einer heissen, wässrigen Lösung der Base in absolutem Alkohol conc. Schwefelsäure, so scheidet sich beim Abkühlen dieses Sulfat in glänzenden, blättrigen Krystallen aus. In Wasser löst sich das Salz ungemein leicht und mit saurer Reaction. An der Luft zieht es rasch Wasser an und zerfliesst. Im Capillarröhrchen schmilzt das nicht weiter umkrystallisirte Salz bei 136° — 137° zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,1924 Grm., über Chlorcalcium getrocknet, lieferten 0,2494 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1049 Grm. H_2SO_4 .

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot H_2SO_4$:		Gefunden:
H_2SO_4	55,05	54,52 %

Setzt man ungenügende Mengen Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, so scheidet sich allmählich ein leichter lösliches Salz von ganz anderem Aussehen ab, in feinen, kuglig gruppirten Nadeln, wahrscheinlich das Salz $(C_4H_4N_2)_2H_2SO_4$; die Verbindung wurde nicht isolirt.

Das pikrinsaure Pyrazin, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in derben, spröden, glänzenden Prismen, welche bei 156° schmelzen, beim Liegen an der Luft allmählich sich bräunen.

Pyrazin-Chlorzink, $C_4H_4N_2 \cdot ZnCl_2$. Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Chlorzink mit einer Lösung von Pyrazin in wenig Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen das Zinksalz ab in kleinen, farblosen Prismen von lebhaftem Glanze. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen bei Zusatz von Salzsäure. In Alkohol ist es auch beim Kochen nur spärlich löslich.

0,2278 Grm., im Exsiccator getrocknet, lieferten 0,3001 Grm. $AgCl$, entsprechend 0,07408 Grm. Cl .

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot ZnCl_2$:		Gefunden:
Cl	32,80	32,52 %

Pyrazin-Quecksilberchlorid, $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$, ist vielleicht die charakteristischste Pyrazinverbindung und namentlich

zu seinem Nachweis und zu seiner Isolirung geeignet, da es in Wasser ungemein schwer löslich ist, auch in salzsäurehaltigem Wasser, eine Eigenschaft, welche es mit ähnlichen Salzen anderer Pyrazinbasen theilt. Aus sehr stark verdünnten Lösungen der Base in Wasser erhält man auf Zusatz von Sublimatlösung das Salz in feinen, glänzenden Nadelchen, bei irgend concentrirteren Lösungen entstehen dicke, weisse Niederschläge, welche auch in siedendem Wasser nur äusserst schwer in Lösung gehen, selbst bei Gegenwart von Salzsäure. Beim Abkühlen der heissen Lösung scheidet sich die Verbindung aus, je nach Concentration in lebhaft glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop als langgestreckte, gewöhnlich sehr regelmässige Rechtecke erscheinen, oder auch in glänzenden Krystallen von derbem Gefüge. Aus starker Salzsäure erhält man leicht glänzende, compacte, würfelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems.

Ihre krystallographische Untersuchung hat Herr Dr. A. Fock-Berlin ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte. Er theilt darüber folgendes mit.

„Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0,5151 : 1 : 1,5084$$

$$\beta = 88^\circ 37'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0 P$, $q = \{011\} P \infty$,
 $o = \{\bar{1}11\} + P$, $s = \{102\} - \frac{1}{2} P \infty$ u. $b = \{010\} \infty P \infty$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und bis 3 Mm. lang, 1 Mm. breit und 0,5 Mm. dick. Für gewöhnlich treten nur die drei erstgenannten Formen auf, während die Pyramide o und das Hemidoma s nur an einzelnen Individuen als ganz schmale Abstumpfungen erscheinen. Sämmtliche Flächen geben schlechte Bilder, so dass die Messungen bis zu 2° schwanken. Es scheint dieser Umstand im Wesentlichen durch Zwillingbildung veranlasst zu sein, wobei als Zwillingsebene die Basis fungirt. Die beiden Flächen des Orthopinakoïds sind meistens um 5° in der Zone der Querflächen gegen einander geneigt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$112^\circ 52'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$87^\circ 30'$	—
$o : q = (\bar{1}11) : (011) =$	$59^\circ 18'$	—
$a : q = (100) : (011) =$	$88^\circ 50'$	$88^\circ 37'$
$b : o = (010) : (\bar{1}11) =$	ca. 64° —	$63^\circ 43'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$74\frac{1}{2}^\circ$ —	$75^\circ 9'$
$s : a = (102) : (100) =$	33° —	$33^\circ 32'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Eine Axe tritt angenähert normal zum Orthopinakoid aus.“

Diese Krystalle sublimiren unter Knistern bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen ohne nennenswerthe Verkohlung und der Dampf condensirt sich zu dünnen, in allen Regenbogenfarben schillernden Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, sublimirt das Salz zu geringem Antheil, bleibt sonst aber bis gegen 260° unverändert, färbt sich von da ab allmählich etwas dunkler und schmilzt bei 273° unter lebhafter Gasentwicklung.

1. 0,2720 Grm. gaben 0,1824 Grm. HgS, entspr. 0,1572 Grm. Hg.
2. 0,2572 Grm. gaben 0,1710 Grm. HgS, entspr. 0,1474 Grm. Hg.
3. 0,6657 Grm. lieferten 0,0758 Grm. H₂O u. 0,3384 Grm. CO₂.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₄ H ₄ N ₂ .HgCl ₂ :	1.	2.	3.
Hg	57,01	57,79	57,81 %	—
C	13,68	—	—	13,86 %
H	1,14	—	—	1,26 „

Pyrazin-Silbernitrat, C₄H₄N₂.AgNO₃. Versetzt man eine nicht zu verdünnte, wässrige Lösung von Pyrazin mit Silbernitratlösung, so scheiden sich weisse, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen ab. Beim Kochen mit Wasser geht das Salz leicht und ohne merkliche Zersetzung in Lösung. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen je nach Concentration ab in grossen, glänzenden Blättern oder in prismatischen Kryställchen. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich oberhalb 200° allmählich dunkel und zersetzt sich bei ca. 253° unter lebhafter Gasentwicklung und theilweisem Schmelzen.

0,2087 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,1189 Grm. AgCl, entsprechend 0,0895 Grm. Ag.

	Berechnet für C ₄ H ₄ N ₂ .AgNO ₃ :	Gefunden:
Ag	43,20	42,88 %

Pyrazin-Kupfersulfat, C₄H₄N₂.CuSO₄+5H₂O. Diese Verbindung ist die schönste unter den Pyrazinsalzen. Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von Kupfersulfat mit einer wässrigen Lösung von Pyrazin, so färbt sich die Flüssigkeit, doch nicht auffallend, dunkler blau und es beginnt sehr bald die Ausscheidung von glänzenden, blauen, vierseitigen

Prismen. Aus 0,6 Grm. Pyrazin in ca. 3 Ccm. Wasser und 2 Grm. Kupfervitriol in 20 Grm. Wasser wurden etwa 1,6 Grm. lufttrocknes Salz erhalten. Die Krystalle haben etwa die gleiche Farbe wie Kupfervitriol, sind oft über 1 Cm. lang, halten sich jedoch nicht an der Luft, da sie schon nach kurzer Zeit unter Verwitterungserscheinungen Wasser verlieren. Das einmal gebildete Salz ist in Wasser, auch in siedendem Wasser, äusserst schwer löslich. Bei anhaltendem Kochen geht es unter Zersetzung in Lösung; es tritt der Geruch nach Pyrazin auf und aus der Lösung scheiden sich blaugrüne Flocken ab. Beim Liegen an der Luft verliert das Salz schon nach 1—2 Stunden Krystallwasser und nach 2—3 Tagen hat es 4 Mol. H_2O abgegeben. Rascher erfolgt dieser Wasserverlust beim Erhitzen auf 100° . Die an der Luft oder bei 100° getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

0,8111 Grm., ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden lang an der Luft getrocknet bis eben Verwitterungserscheinungen anfangen sich bemerkbar zu machen, verloren bei dreitägigem Liegen an der Luft 0,1752 Grm., nichts weiter mehr dann bei darauffolgendem Erhitzen auf 100° .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	21,88	21,60 %.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

1. 0,2058 Grm. gaben 0,1886 Grm. BaSO_4 , entspr. 0,0793 Grm. H_2SO_4 .
2. 0,2493 Grm. gaben 0,2242 Grm. BaSO_4 , entspr. 0,0943 Grm. H_2SO_4 .
3. 0,2348 Grm. hinterliessen beim directen Glühen 0,0715 Grm. CuO , entspr. 0,0570 Grm. Cu.

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:		1.	2.	3.
H_2SO_4	38,13	38,53	37,82 %	—
Cu	24,51	—	—	24,27 %

Pyrazin-Goldsalze. Die Pyrazin-Goldsalze wurden früher¹⁾ bereits eingehend beschrieben. Das normale Pyrazin-Goldsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, bildet glänzende Blätter vom Schmelzpt. 245° . Gefunden 46,78 % Au, berechnet 46,88 %.

Es geht beim Behandeln mit Wasser schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen über in das

modificirte Goldsalz, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$, welches in lichtgelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpt. bei 202° — 203° beobachtet wurde. Gefunden 51,17 %, berechnet 51,31 % Au.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 453, 48, 21 u. 49, 398.

Pyrazin-Platinsalze. Die Darstellung von Platinsalzen bereitet beim Pyrazin insofern einige Schwierigkeit, als gewöhnlich mehrere Salze gleichzeitig neben einander entstehen, deren Trennung dadurch erschwert wird, dass dieselben nicht umkrystallisirt werden können unter Anwendung von Wärme. Beim Erhitzen, selbst in stark salzsaurer Lösung, erleiden die normalen Salze grösstentheils Veränderung, gehen unter Abgabe von Salzsäure über in modificirte, lichtgelbe, schwer lösliche Salze. Man ist also für gewöhnlich auf mechanische Trennung angewiesen, wodurch gerade keine absolut reinen Produkte erzielt werden.

Das normale Platinsalz, $C_4H_4N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, in welchem also das Pyrazin ausnahmsweise auch als zweisäurige Base fungirt, ist nur in stark salzsaurer Lösung beständig. Es scheidet sich ab in goldgelben bis rothgelben, glänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

0,3582 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,1394 Grm. Pt.

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,91 %.

Daneben lässt sich gewöhnlich in untergeordneter Menge ein beim Trocknen verwitterndes Salz beobachten, vielleicht die Verbindung $(C_4H_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Auf ihrer Gegenwart beruht jedenfalls das mangelhafte analytische Resultat bei vorstehendem Platinsalz.

Wird das normale Salz mit Wasser behandelt, so erleidet es gleich dem Pyrazin-Goldsalze schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, Dissociation unter Bildung von Platinosalz, eine Zersetzung, die sich selbst beim Erhitzen mit starker Salzsäure vollzieht. Diese Platinosalze konnten gleichfalls nur als Gemische erhalten werden, deren Platingehalt bei verschiedenen Darstellungen schwankte zwischen $45,14\%$ — $41,16\%$ Pt, was auf Gemenge der Salze $C_4H_4N_2 \cdot PtCl_4$ und $(C_4H_4N_2)_2PtCl_4$ hinweist.

Das Salz, $\left. \begin{matrix} C_4H_4N_2 \cdot HCl \\ C_4H_4N_2 \end{matrix} \right\} PtCl_4$, ist am leichtesten zugäng-

lich. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Platinchlorid mit einer Lösung von Pyrazin in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich dieses Platinsalz sofort oder nach kurzer Zeit als goldgelbe Krystallmasse ab.

0,1692 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0623 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_4H_4N_2)_2HCl \cdot PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	36,50	36,82 %.

Pyrazin-Jodmethylat, $C_4H_4N_2 \cdot CH_3J$. Versetzt man wasserfreies Pyrazin mit Jodmethyl, so mischen sich beide Agentien, es tritt schwache Rothfärbung ein und alsbald beginnt in der leicht getrübbten Lösung die krystallinische Abscheidung des Additionsproduktes. Die Vereinigung vollzieht sich sehr träge gegenüber der Heftigkeit, mit welcher das Pyridin sich mit Jodmethyl vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist das Gemisch zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, ohne dass der Geruch nach freiem Pyrazin völlig verschwunden wäre, auch nicht bei grösserem Ueberschuss von Alkyljodid. Löst man die Krystallmasse in absolutem Alkohol unter Erwärmen auf, so scheidet sich beim Abkühlen das Jodmethylat in grossen, derben, glänzenden Blättern von gelbem Farbenton ab. In Wasser lösen sich dieselben sehr leicht; beim allmählichen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man grosse, tafelförmige Krystalle. In Aether und Benzol ist das Jodmethylat unlöslich.

0,2251 Grm. gaben 0,2370 Grm. AgJ, entspr. 0,1280 Grm. J.

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot CH_3J$:		Gefunden:
J	57,21	56,86 %.

Ein Perjodid entsteht auf Zusatz von Jod in Jodkaliumlösung zur wässrigen Lösung des Jodmethylates in schönen, stark glänzenden, vier- oder sechseitigen, braunrothen bis braungelben Blättchen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daher auch aus sehr verdünnten Lösungen ab.

Das Jodmethylat geht beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht über in das in Wasser gleichfalls sehr leicht lösliche

Pyrazin-Chlormethylat, $C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl$, welches beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als strahlige Krystallmasse hinterbleibt.

Das Platinsalz, $(C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet sich nur in stark salzsaurer Lösung und krystallisirt daraus in rothgelben Prismen.

0,1739 Grm. hinterliessen 0,0562 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl)_3PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 32,56	32,32 %.

Neben diesem normalen Platinsalz entsteht gewöhnlich auch ein Salz anderer Zusammensetzung in goldgelben Nadeln; beide unterscheiden sich schon in der Farbe und können daher leicht mechanisch getrennt werden.

Dieses heller gefärbte Platinsalz, $C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot PtCl_4$, entsteht ausschliesslich, wenn man die Componenten in wässriger Lösung zusammengiebt und krystallisirt in goldgelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist es auch beim Kochen sehr schwer löslich. Das auf verschiedene Weise dargestellte Salz lieferte übereinstimmende analytische Werthe.

1. 0,1663 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0691 Grm. Pt.
2. 0,1590 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0656 Grm. Pt.
3. 0,1525 Grm., bei 105° getrocknet, hinterliessen 0,0639 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot PtCl_4$:	1.	2.	3.
Pt 41,66	41,55	41,25	41,90 %.

Das Quecksilbersalz, $C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl + 6HgCl_2$, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in derben, compacten, glänzenden Krystallen ab, welche beim Erhitzen im Capillarrohr oberhalb 210° sich dunkler färben und bei 217°—218° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0,7073 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,0338 Grm. H_2O u. 0,0884 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_4H_4N_2 \cdot CH_3Cl + 6HgCl_2$:	Gefunden:
C 3,42	3,40 %
H 0,39	0,52 „.

Das Goldsalz ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Methylpyrazin,

Bei der symmetrischen Structur des Pyrazins ist theoretisch nur 1 Methylpyrazin denkbar. Dieses Homologe wurde

erhalten aus dem 2,5-Dimethylpyrazin durch Oxydation. Wendet man eine zur Oxydation beider Methylgruppen berechnete Menge von Permanganat in 2procent. Lösung an und zwar so, dass man das Oxydationsmittel bei Wasserbadtemperatur nach und nach zufügt, so entstehen gleichzeitig nebeneinander und annähernd in gleichem Mengenverhältniss die 2,5-Pyrazindicarbonsäure und die Methylmonocarbonsäure. In Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser lässt sich erstere leicht und vollständig abtrennen, indem man das Filtrat des Braunsteins eindunstet und mit Salpetersäure ansäuert; die Dicarbonsäure scheidet sich sofort und bei 24stündigem Stehen so gut wie vollständig ab als eine farblose Krystallmasse. Aus den Mutterlaugen dieser Säure isolirt man nach Neutralisation mittelst Ammoniak die Methylcarbonsäure mit Hülfe ihres Silbersalzes, das in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Beim Zerlegen dieses Salzes mittelst Schwefelwasserstoff resultirt die freie Säure, wie sie bereits früher¹⁾ beschrieben wurde. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Eisessig auf 180°—190° glatt in Kohlensäure und Methylpyrazin. Die Destillation der essigsauren Lösung mit Kali oder Natron liefert die freie Base, welche zweckmässig mit Hülfe des schwer löslichen Quecksilbersalzes völlig gereinigt wird. Zerlegt man das letztere mit Hülfe von Alkali und destillirt, so gewinnt man eine wässrige Lösung von Methylpyrazin, aus welcher die Base durch Aetzkali abgeschieden wird als farblose Flüssigkeit, die leicht über Stangenkali völlig entwässert werden kann. Die wasserfreie Base siedet glatt und ohne jegliche Zersetzung bei 135° (Faden ganz im Dampf; Barometerstand 761 Mm.). Ihr spec. Gew. = 1,0441 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

0,1367 Grm. lieferten 0,0806 Grm. H₂O und 0,3198 Grm. CO₂.

0,1818 Grm. gaben 45,6 Ccm. N bei 766 Mm. und 12,5°.

Berechnet für C ₅ H ₅ N ₂ :		Gefunden:
C	63,83	63,78 %
H	6,98	6,51 „
N	29,78	29,93 „

Das Methylpyrazin stellt im wasserfreien Zustande eine farblose, wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar mit all den spec. Eigenschaften, wie sie früher

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 480.

beim dimethylirten Pyrazin ausführlich geschildert wurden. Im Geruch ist es höchst ähnlich dem Dimethylpyrazin, doch ist derselbe wesentlich schwächer. Die Base verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen, löst sich in Wasser in der Kälte wie in der Hitze in jedem Verhältniss, desgleichen in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser tritt zunächst lebhafte Erwärmung ein und findet also wohl Hydratbildung statt; mit Salzsäure bildet die Base weisse Nebel. In starren Zustand konnte das Methylpyrazin auch durch Abkühlen nicht gebracht werden. Seine Constitution geht unzweifelhaft hervor aus seiner Bildung, sowie aus seiner Oxydation zur Pyrazincarbonsäure, $C_4H_3N_2 \cdot COOH$.

In seinen Salzen erweist sich das Methylpyrazin gleich dem Pyrazin selbst, sowie seinen höheren Homologen als eine einsäurige Base, desgleichen in seinem Verhalten zu Jodmethyl. Die einfachen Salze mit Mineralsäuren sind weit leichter löslich als jene des Pyrazins. Schwer löslich sind namentlich das Pikrat, sowie einige Doppelsalze. Als besonders charakteristisch, namentlich zur Identificirung sehr geeignet, erscheint das Goldsalz.

Das Pikrat, $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung nach dem Abkühlen aus in derben, spröden, zackigen Blättern oder glänzend-gelben, kurzprismatischen Krystallen, welche bei 133° zu einem rothgelben Oele schmelzen. In Alkohol löst es sich leichter; aus seinen alkoholischen Lösungen krystallisirt es in lebhaft glänzenden, gut ausgebildeten Prismen.

0,1811 Grm. lieferten 0,0490 Grm. H_2O und 0,2723 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$: Gefunden:

C	40,86	40,97 %
H	2,78	2,98 „

Das Quecksilbersalz, $C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, leichter in der Hitze und namentlich bei Gegenwart von Salzsäure. Doch wird das Salz auch bei Krystallisation aus stark salzsaurer Lösung stets salzsäurefrei erhalten in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es sich zu bräunen bei etwa 150° , ist gegen 190° ganz dunkel geworden, sintert bei dieser Tem-

peratur und zersetzt sich unter Aufblähen und Gasentwicklung bei 194° — 195° .

0,2350 Grm., lufttrocken, lieferten 0,1720 Grm. HgS, entsprechend 0,1482 Grm. Hg.

Berechnet für $C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$:		Gefunden:
Hg	62,93	63,06 %.

Die Silberverbindung ist nicht so schwer löslich als jene des Pyrazins, sie krystallisirt in feinen, farblosen Nadelchen.

Das Goldsalz, $C_5H_6N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich zunächst meist ölig ab, krystallisirt jedoch beim Stehen allmählich, rascher beim Umrühren mit einem Glasstab. Giebt man in eine warme, salzsaure, eben trüb zu werden beginnende Lösung des Salzes ein Stäubchen der festen Substanz, so scheidet sich das Goldsalz in glänzenden, goldgelben, vier- oder sechsseitig, zumeist jedoch unregelmässig begrenzten Blättchen ab, die bei 113° — 114° , nach einmaligem Umkrystallisiren bei 116° — 117° zu einem rothgelben Oel schmelzen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade tritt, wenn auch nur spurweise, Reduction zu metallischem Golde ein.

0,1772 Grm. lufttrocknes Salz verloren nichts über Schwefelsäure, ebenso wenig bei 80° — 90° und hinterliessen bei directem Glühen 0,0804 Grm. Au.

Berechnet für $C_5H_6N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$:		Gefunden:
Au	45,43	45,37 %.

Dieses normale Goldsalz ist nur beständig in salzsaurer Lösung. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, so tritt augenblicklich schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen Zersetzung ein, Salzsäure spaltet sich ab und es entsteht das

modificirte Goldsalz, $C_5H_6N_2 \cdot AuCl_3$. Seine Bildung kann schon am Farbenumschlag erkannt werden. Diesem modificirten Goldsalze ist nämlich, den Platinosalzen ähnlich, ein hellerer Farbenton eigen. In Wasser ist es schwerer löslich als das normale Salz. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in feinen, gelben Nadeln. Das nämliche Salz bildet sich auch bei Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Lösung der Base; dabei scheidet es sich zunächst ölig ab, wird jedoch rasch krystallinisch. Schmelzp. 145° — 146° .

0,1789 Grm. verloren weder im Exsiccator noch bei 100° etwas an Gewicht und hinterliessen bei directem Glühen 0,0886 Grm. Au.

	Berechnet für $C_5H_6N_2 \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
Au	49,59	49,52 %.

Das Jodmethylat, $C_5H_6N_2 \cdot CH_3J$, bildet sich leicht aus den Componenten bei gewöhnlicher Temperatur. Die wasserfreie Base wird mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt; sofort tritt schwache Trübung ein, jedoch keinerlei Erwärmung. Nach mehrtägigem Stehen ist gewöhnlich das Ganze zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt. Man reinigt das Jodmethylat am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Es löst sich darin beim Erhitzen leichter als das Pyrazinjodmethylat und scheidet sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in derben, spröden, zackigen Blättern oder Nadeln ab, denen ein Stich in's Grünliche eigen ist und die, ohne weiter umkrystallisirt zu sein, bei 129°—130° schmelzen. In Wasser löst sich die Substanz sehr leicht.

0,1740 Grm. lieferten 0,1722 Grm. AgJ, entsprechend 0,0931 Grm. J.

	Berechnet auf $C_5H_6N_2 \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J	53,81	53,50 %.

Das Jodmethylat lässt sich durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht überführen in das Chlormethylat, welches in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als strahlige Krystallmasse hinterbleibt. Es wurde analysirt in Gestalt seines

Platinsalzes, $(C_5H_6N_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, das in Wasser mässig schwer löslich ist und aus seiner wässrigen Lösung sich in rothen, glänzenden, centimeterlangen Prismen abscheidet. Neben diesem Salz wurden auch feine, hellgelbe Nadelchen beobachtet, doch nur in untergeordneter und zur Analyse unzureichender Menge. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Platinsalzes auf dem Wasserbade erleidet dasselbe gar keine oder nur minimale Zersetzung.

0,0927 Grm., bei 100°—105° getrocknet, hinterliessen 0,0282 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_5H_6N_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
C	31,10	30,42 %.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, blättrigen Krystallen aus.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem. Selbst aus sehr verdünnter Lösung scheidet es sich in feinen Nadeln ab.

Pyrazincarbonsäure:

Die Pyrazinmonocarbonsäure wurde erhalten aus dem vorstehend beschriebenen Monomethylpyrazin durch Oxydation mittelst Permanganat in 1procent. Lösung bei Wasserbadtemperatur. Das Oxydationsmittel kam in berechneter Menge zur Anwendung und wurde in mehreren Antheilen nach und nach zugegeben, sobald Entfärbung eingetreten war, was jedesmal einige Stunden Zeit in Anspruch nahm. Nach Beendigung des Oxydationsprocesses wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltrirt; durch Destillation des Filtrates konnte fast ein Drittel der angewandten Base wiedergewonnen werden, welche sich der Oxydation entzogen hatte. Nach dieser Destillation wurde eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisirt und hierauf das Oxydationsprodukt als Silbersalz abgeschieden. Die Zerlegung des letzteren mittelst Schwefelwasserstoff lieferte die freie Säure.

Die Pyrazincarbonsäure krystallisirt wasserfrei. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Abkühlen rasch aus in farblosen, meist fein verzweigten Nadeln. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt sie schöner; man erhält dann farblose, lebhaft glänzende, vierseitige, gewöhnlich schräg abgeschnittene Prismen. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt, gleich ihren Homologen, der Methyl- und Dimethylpyrazincarbonsäure, während der Dicarbonsäure eine violette Färbung eigen ist. Die Löslichkeit der Säure in absolutem Alkohol ist etwa die gleiche wie in Wasser. Von 0,5 Grm., die in 12 Grm. absolutem Alkohol durch Erhitzen

gelöst wurden, schieden sich beim Abkühlen wieder 0,4 Grm. aus in kurzprismatischen Krystallen. In Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Säure auch beim Kochen nur sehr wenig. Bei vorsichtigem Erhitzen kann sie unzersetzt sublimirt werden in farblosen Kryställchen; schon bei 100° beginnt sie zu sublimiren. Im Capillarrohr erhitzt, schmolz die rohe Säure bei 224° — 225° , nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle wurde der Schmelzpunkt constant bei 229° — 230° beobachtet, 1° — 2° niedriger als Nicotinsäure daneben schmolz; oberhalb 220° beginnt sie zu sintern. Schmelz- und Zersetzungstemperatur fallen zusammen, denn die Säure zerfällt gleichzeitig unter stürmischer Gasentwicklung in Kohlensäure und Pyrazin, ohne dass nennenswerthe Verkohlung eintritt.

0,1278 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,0424 Grm. H_2O und 0,2278 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_4H_3N_2 \cdot COOH$:	Gefunden:
C	48,38	48,58 %
H	3,22	3,67 „.

Der Pyrazincarbonsäure wohnen kaum noch basische Eigenschaften inne. In Salzsäure löst sie sich zwar anscheinend etwas leichter als in Wasser, doch hinterbleibt sie unverändert beim Abdampfen mit conc. Salzsäure. — Dagegen ist sie eine kräftige, einbasische Säure, welche eine Reihe wohlcharakterisirter Salze bildet.

Das Ammoniaksalz löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer dagegen in Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus. Durch Krystallisationsfähigkeit zeichnen sich namentlich die Salze der alkalischen Erden aus, durch ihre Schwerlöslichkeit das Kupfersalz und besonders das Silbersalz.

Das Baryumsalz, $C_4H_3N_2 \cdot COO \rangle Ba + 3\frac{1}{2} H_2O$, ist in warmem Wasser leicht löslich, in kaltem dagegen weit weniger, von den Salzen der alkalischen Erden jedenfalls am wenigsten. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich beim Eindunsten in farblosen, lebhaft glänzenden, regelmässig, meist sechseckig begrenzten Blättchen ab. Im Vergleich zum Baryumsalz der

470 Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

2,5-Dicarbonsäure des Pyrazins ist das Salz in Wasser sehr leicht löslich zu nennen.

0,2913 Grm. verloren bei 115°—120° 0,0413 Grm. Wasser, ein Gewichtsverlust, welcher auch bei 150°—160° sich nicht vermehrte.

Berechnet für $(C_4H_3N_2 \cdot COO)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
H ₂ O	14,12	14,17 %.

0,2500 Grm., bei 115°—120° getrocknet, lieferten 0,1518 Grm. BaSO₄, entsprechend 0,0892 Grm. Ba.

Berechnet für $(C_4H_3N_2 \cdot COO)_2Ba$:		Gefunden:
Ba	35,77	35,68 %.

Das Kalksalz krystallisirt besonders schön, in vierseitigen, lebhaft glänzenden Prismen, welche in höherer Temperatur verwittern, also Krystallwasser enthalten. Das Strontiumsalz krystallisirt gleichfalls in farblosen, glänzenden Prismen.

Das Silbersalz, $C_4H_3N_2 \cdot COOAg$, ist am schwersten löslich von den untersuchten Salzen. Es löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht und auch aus siedend heisser Lösung des Ammoniaksalzes der Säure scheidet es sich auf Zusatz von Silbernitrat grösstentheils sofort ab als schweres Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kurzprismatischer Kryställchen erscheint; beim Abkühlen setzt sich wenig mehr ab in kleinen, glänzenden Kryställchen.

0,1741 Grm., bei 115° getrocknet, hinterliessen 0,0814 Grm. Ag.

Berechnet für $C_4H_3N_2 \cdot CO_2Ag$:		Gefunden:
Ag	46,75	46,75 %.

Das Kupfersalz,
$$\begin{matrix} C_4H_3N_2 \cdot COO \\ C_4H_3N_2 \cdot COO \end{matrix} \rangle Cu + 2H_2O$$
, ist wohl

das charakteristischste Salz der Pyrazincarbonsäure; es wurde dargestellt aus frisch gefälltem Kupferoxyd und der Säure in wässriger Lösung. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber ziemlich leicht beim Erhitzen und scheidet sich beim Abkühlen der blauen Lösung aus in blaugrünen, glänzenden, sehr gut ausgebildeten, meist kurzen Prismen. Das Salz verliert nichts an der Luft, dagegen beim Erhitzen auf 105°—110°, wobei es zwar wenig an Glanz einbüsst, seinen grünen Farbenton aber verliert, der einem reinen Blau Platz macht. Beim trocknen Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen; es tritt der charakteristische Geruch des Pyrazins auf und

diese Base setzt sich an den Wandungen des Gefässes krystallinisch an.

0,2012 Grm. verloren bei 105° — 110° 0,0210 Grm. Wasser.

Berechnet für $(C_4H_3N_2.COO)_2Cu + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O 10,43	10,43 %.

0,1802 Grm. des entwässerten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0457 Grm. CuO , entsprechend 0,0364 Grm. Cu .

Berechnet für $(C_4H_3N_2.COO)_2Cu$:	Gefunden:
Cu 20,38	20,22 %.

Von Monocarbonsäuren des Pyrazins sind nunmehr bekannt die vorstehend beschriebene

Pyrazincarbonsäure, $C_4H_3N_2.COOH$, Schmelzp. 229° bis 230° .

die Methylpyrazincarbonsäure, $C_4H_2(CH_3)N_2.COOH$, Schmelzp. 200° und

die 2,5-Dimethylpyrazincarbonsäure,

$C_4H(CH_3)_2N_2.COOH + H_2O$,

Schmelzp. 117° ;

sie werden durch Eisenvitriol rothgelb bis gelb gefärbt. Jene bei 177° schmelzende Säure, welche früher als Monocarbonsäure des Pyrazins aufgeführt wurde, ist jedenfalls eine Dicarbonsäure. Sie wurde erhalten bei der Oxydation von Dimethyl-

äthylpyrazin, $C_4HN_2 \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{smallmatrix}$, neben obiger Dimethylpyrazincar-

bonsäure, welche als Hauptprodukt auftrat und es war angenommen worden, dass sie der Tricarbonsäure ihre Entstehung verdanke. Da nur wenige Decigramm der Substanz vorlagen, konnte bloss eine Verbrennungsanalyse ausgeführt werden, welche ergab: 48,16% C und 3,83% H. Nun verlangt die Pyrazincarbonsäure 48,38% C und 3,22% H, sehr nahe-
liegende Werthe, nämlich 48,98% C und 4,08% H, eine Aethylpyrazindicarbonsäure, wie sie aus dem Dimethyläthylpyrazin bei der Oxydation sich bilden kann. Die analytischen Resultate von damals könnten also, wenn auch weniger genau, auf letztere Säure sich beziehen. Die Bildung einer solchen Dicarbonsäure unter Erhaltung der Aethylgruppe erschien wenig wahrscheinlich angesichts der Thatsache, dass die Dimethylpyrazinmonocarbonsäure als Hauptprodukt der Oxydation von Dimethyläthylpyrazin auftrat. Der Verlauf des Oxydations-

processes ist jedoch ein verschiedener, je nachdem derselbe sich in der Wärme oder in der Kälte vollzieht. Durch erneute Oxydation soll versucht werden, fragliche Säure in ausreichender Menge zu gewinnen. Die Angaben von früher, soweit sie Thatsächliches betreffen, also Eigenschaften, Verhalten der Substanz, werden durch diese Rectification nicht berührt, sie bleiben völlig bestehen, nur kann in jener Säure nicht die Pyrazinmonocarbonsäure erblickt werden, welche in allen ihren Eigenschaften davon abweicht, sie ist vielmehr als eine homologe Dicarbonsäure aufzufassen.

Methylpiperazin:

Das Methylpiperazin, $C_5H_{12}N_2$, bildet sich leicht und quantitativ bei der Reduction von Methylpyrazin in alkoholischer Lösung mittelst Natrium. In seinen Eigenschaften steht dasselbe seinem dimethylirten Homologen näher als dem Piperazin selbst; im Gesamthabitus der freien Base sowohl, wie ihrer Derivate gleicht dasselbe besonders jener als β -Dimethylpiperazin bezeichneten stereoisomeren Modification. Sehr prägnant tritt dies namentlich zu Tage an der Dibenzoylverbindung, sowie bei dem Dinitrosamin; gemeinschaftlich ist beiden Basen eine unsymmetrische Configuration ihrer Moleküle. Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung, wie sie als Endprodukt der Reduction erhalten wird, gewinnt man das Methylpiperazin nach Zusatz von Wasser durch Destillation. Das mit Salzsäure versetzte Destillat hinterlässt beim Eindampfen das Chlorhydrat als nahezu farblose Krystallmasse.

In diesem Chlorhydrat konnte nun ein einheitlicher Körper vorliegen, oder aber es konnten aus dem Methylpyrazin bei seiner Reduction zu einer Piperazinbase Isomere gebildet worden sein, ähnlich wie das bei den Homologen beobachtet wurde. Eine Entscheidung in dieser, bereits früher aufgeworfenen Frage liess sich vielleicht erzielen mit Hülfe des wasserfreien

Chlorhydrates; beim Dimethylpiperazin konnte zur Trennung der beiden Stereoisomeren die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in heissem, absolutem Alkohol benutzt werden. Möglicher Weise war hier die gleiche Methode von Erfolg. Um das salzsaure Salz in völlig wasserfreiem Zustande zu erlangen, wurde aus dem gesammten Reductionsprodukte, wie es beim Eindampfen des Destillats mit Salzsäure hinterblieben war, die Base mittelst Alkali in Freiheit gesetzt, mit Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit Stangenkali entwässert. Trockne, gasförmige Salzsäure schied aus dieser Lösung das in Chloroform unlösliche Chlorhydrat in völlig wasserfreiem Zustande ab. Beim Erhitzen des Salzes mit absolutem Alkohol ging indess nur sehr wenig in Lösung; das meiste hinterblieb in farblosen, blendend weissen Nadelchen. Aus 15 Grm. reducirtem Methylpyrazin konnten auf diese Weise 22 Grm. in absolutem Alkohol unlösliches Chlorhydrat gewonnen werden. Bei quantitativem Verlauf des Reductionsprocesses mussten 15 Grm. Methylpyrazin 27,5 Grm. salzsaures Methylpiperazin liefern. In den Mutterlaugen, in Chloroform, sowie im Alkohol konnten demnach noch 5,5 Grm. Chlorhydrat enthalten sein, die möglicher Weise eine stereoisomere Base repräsentirten. Nach Verdampfen von Chloroform und Alkohol wurde aus dem Rückstand die Base durch Kali wieder abgeschieden, in Chloroform aufgenommen, entwässert, von neuem mit trockner Salzsäure behandelt und auf diese Weise nochmals eine kleine Quantität des in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorhydrates erhalten. Die nunmehr im Chloroform und Alkohol verbliebenen Reste lieferten beim Benzoyliren ausschliesslich die gleiche Dibenzoylverbindung wie das in Alkohol unlösliche Chlorhydrat. Es berechtigt dies zu dem Schluss, dass aus Methylpyrazin bei seiner Reduction mittelst Natrium und Alkohol nur ein einziges Piperazin gebildet wird. Jene beim Dimethylpiperazin beobachteten Isomeren finden daher lediglich ihre Erklärung durch die früher gegebenen Ausführungen. Das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Methylpiperazin lässt übrigens noch eine Spaltung in optisch active Isomere erwarten.

Das Methylpiperazin wurde aus dem in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorhydrate gewonnen durch Zerlegen mit Aetz-

kali. Die Base schied sich ab in Form eines farblosen Oeles, welches mit Chloroform aufgenommen und in dieser Lösung mittelst Stangenkali entwässert wurde. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms auf dem Wasserbade sott der Rückstand glatt und ohne Zersetzung bei 155° — $155,5^{\circ}$ (Faden ganz im Dampf; 763 Mm. Barometerstand). Das Destillat erstarrt rasch schon im Kühlrohr zu blendend weissen, blättrigen Krystallen. Auch hier konnte, wie beim Dimethylpiperazin, directer Uebergang der Dämpfe in feste Form beobachtet werden; die Vorlage erfüllte sich mit prachtvoll glänzenden, äusserst dünnen, in allen Regenbogenfarben schillernden Blättchen. In Uebereinstimmung mit dem Piperazin und dem Dimethylpiperazin siedet also das Methylpiperazin beträchtlich höher — 20° — als die zugehörige Pyrazinbase. In Wasser ist es leicht löslich und mit stark alkalischer Reaction, desgleichen in Alkohol, in Chloroform und Benzol; auch in Aether ist es ziemlich löslich. Die Base besitzt den spec. Geruch der Piperazine, raucht an der Luft, zieht ebenso begierig Wasser wie Kohlensäure an und zerfliesst daher leicht. Im Wesentlichen begegnen wir bei diesem Piperazin den nämlichen Eigenschaften, wie sie beim Dimethylpiperazin ausführlich Erwähnung fanden.

In seinen Salzen tritt uns das Methylpiperazin als starke, zweisäurige Base entgegen, doch wohnt diesen Salzen nicht jene eminente Krystallisationsfähigkeit inne wie sie beim α -Dimethylpiperazin hervorgehoben wurde; in dieser Hinsicht gleicht es, wie bereits erwähnt, der β -Modification des Dimethylpiperazins.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, löst sich sehr leicht und mit saurer Reaction in Wasser. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Form von derben, farblosen, unregelmässig ausgebildeten Krystallen ab. Aus siedendem Alkohol erhält man das Salz in farblosen, glänzenden, wasserfreien Nadeln, die im Capillarrohr erhitzt, bei 248° — 249° schmelzen.

0,1910 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,1480 Grm. H_2O und 0,2420 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl$:	Gefunden:
C	34,72	34,55 %
H	8,10	8,58 „

Das Platinsalz, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$, ist in Wasser, wenn einmal gebildet, schwer löslich auch beim Erhitzen und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in wasserfreien, lebhaft glänzenden, rothen, prismatischen Krystallen ab. Das Salz verkohlt in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

0,1674 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0642 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	38,17	38,35 %.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser mässig schwer löslich und krystallisirt in wohlausgebildeten, glänzenden Prismen.

Das Pikrat, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich den Pikraten anderer Piperazine in kaltem Wasser sehr wenig löslich und löst sich auch in siedendem Wasser sehr schwer. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen aus in gelben, glänzenden, unregelmässig begrenzten, blättrigen Krystallen. Im Capillarrohr erhitzt, färben sich diese gegen 250° dunkler und zersetzen sich bei 276° — 278° , manchmal unter Verpuffung. In Alkohol löst sich das Pikrat noch schwerer als in Wasser.

0,1911 Grm. lieferten 0,0630 Grm. H_2O und 0,2560 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_5H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden:
C	36,56	36,52 %
H	3,22	3,66 „.

Das Dinitrosamin, $C_5H_{10}N_2 \begin{smallmatrix} NO \\ NO \end{smallmatrix}$, wird am besten so

dargestellt, dass man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Methylpiperazin die nöthige Menge Natriumnitrit zugiebt und Salzsäure nach und nach beifügt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich zunächst ab in Form von feinen Oeltröpfchen, welche jedoch bald krystallinisch erstarren, namentlich beim Abkühlen. Das Nitrosamin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, weit leichter in Alkohol auch in der Kälte; in Aether löst es sich weniger leicht. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich bei langsamem Eindunsten in prachtvollen, grossen, farnkrautähnlichen, gestreiften und gezackten Blättern ab, welche im Aeussern den Nitrosaminen von β -Dimethylpiperazin und Dimethyläthylpiperazin ungemein ähnlich sind. Es schmilzt bei 71° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

476 Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

0,1491 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,0912 Grm. H_2O und 0,2078 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{NO})_2$:	Gefunden:
C	37,97	37,96 %
H	6,33	6,77 „.

Das Dibenzoylmethylpiperazin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$ $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$,

wurde aus dem Chlorhydrat gewonnen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in wässriger Lösung. Die Verbindung scheidet sich alsbald in farblosen Flocken ab oder in körniger Form. Sie ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Natronlauge, sehr leicht dagegen in Alkohol, weniger in Aether. Am schönsten krystallisirt erhält man sie, wenn man die heisse, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Sie scheidet sich alsdann ab in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Täfelchen, welche wasserfrei sind und bei 146° bis 147° schmelzen.

0,1977 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,1215 Grm. H_2O und 0,5346 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$:	Gefunden:
C	74,02	73,74 %
H	6,49	6,82 „.

Je nach dem Mischungsverhältniss von Alkohol und Wasser wird diese Verbindung auch in wasserhaltigen Krystallen erhalten von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese gleichfalls tafelförmigen, eigenthümlich zackigen Kryställchen zeigen einen mehr matten Glanz, schmelzen schon auf dem Wasserbade, verwittern über Schwefelsäure und verlieren dabei $10,5\%$ Wasser, doch sehr allmählich und erst nach 6—8 tägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure.

0,2659 Grm. lufttrockne Substanz verloren über Schwefelsäure innerhalb 8 Tagen 0,0280 Grm. und weitere 0,0004 Grm. bei darauffolgendem Erhitzen auf 100° — 105° .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H_2O	10,43	10,68 %.

Die entwässerte Verbindung schmilzt im Capillarrohr gleichfalls zwischen 146° — 147° und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

Kiel, im September 1894.