Mittheilungen aus dem chemischen Institute der
Universität Kiel.

41. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

VII. Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über die Piperazine¹⁾ wurde bereits der Versuch gemacht, eine allgemeine Charakteristik dieser Basen zu entwerfen auf Grund des damals vorliegenden, vielleicht noch etwas spärlichen Versuchsmaterials. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung dieser Körperklasse hat jene Charakteristik im Grossen und Ganzen sich als zutreffend erwiesen; untersucht wurden bis jetzt ausschliesslich aliphatisch substituirte Piperazine. Sie wurden erhalten aus den entsprechenden Pyrazinen (resp. Hydropyrazinen) durch Reduction in äthylalkoholischer Lösung mittelst Natrium bei Wasserbadtemperatur. Saure Reductionsmittel können nicht mit Erfolg zur Anwendung gelangen, auch nicht zur theilweisen Hydrirung der Pyrazine, weil die Produkte partieller Hydrirung unter dem Einfluss von Mineralsäuren, besonders in höherer Temperatur, leicht Spaltung erleiden. Namentlich ist es bis jetzt in keiner Weise gelungen, die bitertiären Pyrazine in biscundäre Dihydropyrazine überzuführen, eine Thatsache, welche nicht zu Gunsten der vielfach gemachten Annahme einer vereinzelten para-Bindung zwischen den beiden N-Atomen spricht. Bei Einwirkung von reducirenden Mitteln bleiben die Pyrazine entweder unverändert oder nehmen gleich 3 Paare Wasserstoffatome auf unter Bildung der Piperazine.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen diese Piperazine weit weniger Aehnlichkeit mit den constitutionsverwandten Basen der Piperidinreihe als mit den aliphatischen Diaminen. Es sind farblose, theils flüssige, theils prachtvoll krystallisirende Substanzen von stark ausgeprägter Basennatur, welche an feuchter Luft schwach rauchen und lebhaft Kohlensäure anziehen. Sie besitzen grosse Verwandtschaft zum Wasser, lösen sich leicht und unter beträchtlicher Erwärmung also Hydrat-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 491.

bildung darin auf; einige scheinen constant siedende Hydrate zu bilden. Auch in Alkohol lösen sie sich leicht, desgleichen in Chloroform, dagegen sind sie mehr oder minder schwer löslich in Aether, jedoch nicht unlöslich, wie früher gesagt wurde. Aus ihren wässrigen Lösungen werden sie durch Kali abgeschieden, manche in krystallinischem Zustande; von den kaustischen Laugen trennt man sie am zweckmässigsten mittelst Chloroform. In diesem Lösungsmittel werden sie beim Stehen über Stangenkali gewöhnlich vollkommen entwässert. Durch Destillation über metallischem Natrium können die letzten Spuren von Wasser entfernt werden. Zu dieser Operation genügen gewöhnliche Fractionirkolben; Gefässe aus Platin¹⁾ oder Silber sind nicht erforderlich.

Bemerkenswerth ist das regelmässige Auftreten zweier isomerer Basen bei der Hydrirung eines Pyrazins, nicht des Pyrazins selbst und seiner monosubstituirt, wohl aber aller zwei- und mehrfach substituirt Homologen. Bei aller Aehnlichkeit zeigen diese Isomeren doch wieder charakteristische Verschiedenheiten; auch tritt gewöhnlich eine derselben in weitaus überwiegender, die andere nur in untergeordneter Menge auf. Im Grossen und Ganzen zeichnen sich die Glieder der vorwiegend gebildeten Reihe durch grössere Krystallisationsfähigkeit der freien Basen und vielfach auch ihrer Derivate aus. Mehr als zwei Isomere konnten bis jetzt in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen werden, obgleich bei den tri- und tetrasubstituirt Piperazinen gemäss der früher entwickelten Auffassung die Anzahl der möglichen Isomeren eine grössere ist. Mehr als zwei Isomere werden demnach entweder überhaupt nicht gebildet oder aber, es treten solche in so verschwindend kleinen Mengen auf, dass ihre Entstehung nur beim Arbeiten mit grossen Quantitäten sich feststellen lässt. Auch ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Isomeren gegenseitig in einander umzuwandeln. Alle sonst mit Erfolg angewandten Mittel haben hier versagt, doch sind die Versuche hierüber, sowie über die Spaltung in optisch active Isomere noch nicht zum Abschluss gelangt.

Schliesslich soll noch die Gesetzmässigkeit bei den Siede-

¹⁾ A. W. v. Hofmann, Ber. 23, 3299.

punkten in Kürze erörtert werden. In der ersten Abhandlung über die Piperazine wurde darauf hingewiesen, dass hier den Hydroproducten — entgegen sonstiger Erfahrungen — der höhere Siedepunkt zukomme. Dies trifft nur theilweise zu, nur bei den niederen Homologen. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt schlägt dies Verhältniss in das Gegentheil um, eine Thatsache, für welche die Erklärung in der beträchtlichen Verschiedenheit zu suchen ist, welche die Erhöhung des Siedepunktes erfährt bei Eintritt einer Methylgruppe in das Pyrazin und in das Piperazin. Diese Zunahme beträgt in der Pyrazinreihe ca. 18°, bei den Piperazinen dagegen nur ca. 7°. Das anfängliche Verhältniss muss also bei steigendem Molekulargewicht schliesslich sich umkehren; schon beim Trimethylpyrazin fällt der Siedepunkt (171,5°) mit dem seines Hexahydroproductes sehr nahe zusammen, zwischen die Siedepunkte der beiden stereoisomeren Trimethylpiperazine (169,5°, resp. 174,5°) Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse möge folgende kleine Tabelle dienen.

Siedepunkt:		Siedepunkt:	
Pyrazin	118°	Piperazin	145,5° —
Methylpyrazin	135,5°	Methylpiperazin	155° —
2,5-Dimethylpyrazin . .	154,5°	2,5-Dimethylpiperazin . .	α 162° β 162°
Trimethylpyrazin . . .	171,5°	Trimethylpiperazin . . .	α 169,5° β 174,5°
Tetramethylpyrazin . .	189,5°	Tetramethylpiperazin . .	α 177° β 181°
Dimethyläthylpyrazin .	180,5°	Dimethyläthylpiperazin .	α 176° β 185,5°

Von den allgemeinen Eigenschaften der Piperazine soll noch hervorgehoben werden die Schwerlöslichkeit der Pikrate, sowie die Leichtlöslichkeit ihrer harnsauren Salze. Letztere Eigenschaft, im Verein mit der grossen Beständigkeit dieser Basen in der Blutbahn führte zu ihrer erfolgreichen therapeutischen Anwendung bei harnsaurer Diathese.

I. Die stereoisomeren 2,5-Dimethylpiperazine.

Die Reduction von 2,5-Dimethylpyrazin mittelst Natrium in alkoholischer Lösung liefert als Hauptprodukt das bereits früher eingehend behandelte α -Dimethylpiperazin; die isomere β -Base tritt nur in untergeordneter Menge auf. Aus diesem Grunde standen zur ersten Untersuchung auch nur wenige Gramm der letzteren zur Verfügung. Die technische Gewinn-

nung des Dimethylpiperazins in den Werkstätten der Farbfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld behufs Darstellung von Lycetol (Dimethylpiperazintartrat) brachte mich in den Besitz auch grösserer Mengen dieser β -Base welche zu einer eingehenden vergleichenden Untersuchung benutzt wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass der Unterschied zwischen den Isomeren am wenigsten zu Tage tritt an den freien Basen selbst. In ihren chemischen, wie in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften sind diese sich ungemein ähnlich. Sie besitzen beide den gleichen oder doch nahezu gleichen, höchstens um einige Zehntel Grade verschiedenen Siedepunkt, unterscheiden sich dagegen im Schmelzpunkte um mehrere Grade. Bei ihrer hervorragenden Krystallisationsfähigkeit gelang es leicht, beide Basen in krystallographisch bestimmbar $\ddot{u}$ n Formen zu erhalten, deren Untersuchung ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin verdanke. So ungemein und zum Verwechseln ähnlich auch diese Krystalle in ihrer Form erscheinen, so konnte doch ihre Verschiedenheit nachgewiesen werden. Die Krystalle der α -Base gehö $\ddot{u}$ ren dem monoklinen, jene der β -Base dem rhombischen Systeme an.

Zur Trennung der beiden stereoisomeren Dimethylpiperazine — sowie der isomeren Piperazine überhaupt — benutzt man am zweckmässigsten die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in absolutem Alkohol.

α -Dimethylpiperazin.

Die α -Base siedet bei 162° (Faden ganz im Dampf; 760 Mm. B.) und schmilzt bei 118° — 119° . Sie findet sich bereits früher eingehend beschrieben. Nachzutragen sind noch die Daten der Analyse, sowie der krystallographischen Untersuchung.

0,1451 Grm. gaben 0,3361 Grm. CO_2 und 0,1654 Grm. H_2O .

0,1833 Grm. gaben 39,0 Ccm. N bei 748 Mm. und 13° .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$:

Gefunden:

C 63,15

63,13 %

H 12,28

12,61 „

N 24,56

24,74 „

Zur krystallographischen Untersuchung eignete sich besonders die aus Chloroform krystallisirte Base, glänzende, vierseitige Tafeln von meist sehr regelmässiger Ausbildung.

„Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1,7026 : 1 : 2,9309$$

$$\beta = 86^\circ 34'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \infty P$, $a = \{100\} \infty P \infty$ und $p = \{111\} - P$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid $\{001\}$ und bis 4 Mm. lang, bezw. breit und $\frac{1}{3}$ Mm. dick.

Beobachtet: Berechnet:

$$\begin{array}{ll} a : c = (100) : (001) = 86^\circ 34' & \text{—} \\ c : p = (001) : (111) = 72^\circ 14' & \text{—} \\ p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 69^\circ 36' & \text{—} \\ p : a = (111) : (100) = 59^\circ 57' & 60^\circ 1'. \end{array}$$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$.

Durch die Fläche $\{001\}$ gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am äussersten Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.“

β -Dimethylpiperazin.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in wässriger Lösung mittelst Alkali zerlegt. Hierbei kann sofort ein Unterschied von der α -Base beobachtet werden; dieses Isomere scheidet sich stets in Form eines Oeles ab, welches weit weniger Neigung zum Festwerden zeigt als die in gleicher Weise frei gemachte α -Base, welche sehr rasch zu farblosen Blättchen erstarrt. Das ausgeschiedene Oel wird mit Chloroform aufgenommen, mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Die Base siedet wie die α -Base bei 162° (Faden ganz im Dampf; 760 Mm. Barometerstand) und unter ganz den nämlichen Erscheinungen, wie sie früher bei der α -Base erwähnt wurden; die Dämpfe verdichten sich meist direct zu glänzenden, äusserst dünnen Blättchen. Sie zeigt überhaupt ganz ähnliches Krystallisationsvermögen, wie dies bei der α -Base hervorgehoben wurde, und krystallisirt gleich jener stets wasserfrei. Auch ihre Flüchtigkeit ist die gleiche, nur scheint sie etwas leichter Wasser und in Folge dessen auch Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse zeigen gleichfalls keinen bemerkenswerthen Unterschied von der α -Base. Das β -Dimethylpiperazin ist ungemein leicht und mit stark alkalischer Reaction löslich in Wasser und in Alkohol, auch in Chloroform, schwerer löst es sich in Benzol und

sehr schwer in Aether. Die aus Chloroform oder Benzol krystallisirte und ausserdem noch sublimirte Base schmilzt bei 114° — 115° , also 4° niedriger als die α -Base.

1. 0,1584 Grm. lieferten 0,3637 Grm. CO_2 und 0,1774 Grm. H_2O .
2. 0,1996 Grm., frisch destillirt, gaben 0,4618 Grm. CO_2 und 0,2234 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$:	1.	2.
C	63,15	62,62	63,08 %
H	12,28	12,43	12,42 „.

Die zur krystallographischen Untersuchung benutzten Krystalle wurden gleich der α -Base aus Chloroform erhalten und zeigten ganz ähnliches Aussehen wie jene.

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 1,6534:1:2,7416.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$ oP , $m = \{110\} \infty P$ und $o = \{111\} P$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem dritten Pinakoid $\{001\}$ und bis zu 10 Mm. lang, bzw. breit und 1 Mm. dick. Von den Randformen herrscht das Prisma dritter Art $\{110\}$ vor.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 62^{\circ} 20'$	—	—
$c:o = (001):(111) = 72^{\circ} 40'$	—	—
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$59^{\circ} 12'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$109^{\circ} 32'$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $\{001\}$.

Durch das Pinakoid $\{001\}$ sind keine optischen Axen zu erkennen.“

Chlorwasserstoffsaurer β -Dimethylpiperazin, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, unterscheidet sich höchst charakteristisch von dem entsprechenden Salz der α -Base durch seine weit grössere Löslichkeit in Wasser, wie auch in absolutem Alkohol, ferner durch die Fähigkeit, aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus Wasser dagegen mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Während das α -Chlorhydrat auf 10 Thle. etwa 11 Thle. Wasser gebraucht zur Lösung, lösen sich 10 Thle. β -Chlorhydrat schon in ca. 7 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Noch prägnanter ist der Unterschied der Löslichkeit in absolutem Alkohol, ein Unterschied, welcher mit Vortheil zur Trennung der beiden Stereoisomeren benutzt wird. 1 Liter absoluter Alkohol löst auch bei Siedetemperatur höchstens 4—5 Grm. α -Chlorhydrat. Die Löslichkeit des β -Salzes ist

5—6 Mal grösser; es lösen sich 27—30 Grm. in 1 Liter siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung scheidet das Salz beim Abkühlen in feinen, meist büschelförmig angeordneten, glänzenden, wasserfreien Nadelchen wieder ab bis auf ca. 5 Grm., so dass also die Löslichkeit dieses β -Chlorhydrats in kaltem absolutem Alkohol etwa gleich kommt jener des α -Salzes im siedenden Alkohol.

Dieses wasserfreie Salz aus absolutem Alkohol wurde zur Analyse benutzt.

1. 0,2134 Grm. gaben 0,1729 Grm. H_2O und 0,3020 Grm. CO_2 .

2. 0,1071 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0852 Grm. H_2O und 0,1510 Grm. CO_2 .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$:		1.	2.
C	38,54	38,56	38,45 %
H	8,56	8,99	8,77 „

An der Luft zerfliesst dieses aus Alkohol krystallisirte Salz sehr rasch unter Bildung eines wasserhaltigen Salzes, welches aus seiner wässrigen Lösung beim Eindunsten stets nur in kleinen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen erhalten werden konnte, unscheinbar im Vergleich zu den prachtvollen, grossen Prismen oder Tafeln des Chlorhydrats der α -Base, von denen einzelne Individuen oft mehrere Gramm wiegen. Dieses Hydrat verliert sein Krystallwasser schwer und nur in höherer Temperatur. Beim Stehen an der Luft ergänzt sich der Verlust rasch wieder.

1,1205 Grm. verloren beim Erhitzen auf 110° , schliesslich auf 150° — 160° 0,0838 Grm., beim Stehen an der Luft wurden 0,0827 Grm. wieder aufgenommen.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,78	7,48 %

Bromwasserstoffsaurer β -Dimethylpiperazin,
 $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$.

Im Gegensatz zu dem vorigen Salz krystallisirt auch das β -Bromhydrat gleich dem α -Bromhydrate in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, wasserklaren Krystallen von prismatischem Habitus, in ein bis mehrere Centimeter langen Prismen, welche jedoch zum Unterschiede von dem Salze der α -Base 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 110° — 120° abgegeben, beim

Liegen an der Luft indes rasch wieder aufgenommen wird; schon nach 24 Stunden ist der Wasserverlust wieder völlig ergänzt. Seine Löslichkeit in Wasser, wie in absol. Alkohol, ist jener des β -Chlorhydrates fast gleich; es lösen sich 10 Thle. in ca. 7 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Das wasserfreie Salz schmilzt unter Gasentwicklung und theilweiser Zersetzung bei 287° — 288° .

0,8514 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110° — 120° 0,0520 Grm.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 6,12	6,11 %.

0,2440 Grm., bei 120° entwässert, lieferten 0,3319 Grm. AgBr, entsprechend 0,1412 Grm. Br.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HBr$:	Gefunden:
Br 57,97	57,86 %.

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, dessen Mittheilungen ich folgendes entnehme:
„Krystallsystem: rhombisch.

$$a:b:c = 0,4578:1:0,2412.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$,
 $r = \{101\} \bar{P} \infty$, $o = \{121\} 2\bar{P} 2$ und $c = \{001\} o P$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 10 Mm. lang und 3 Mm. dick. Von den angegebenen Formen herrschen die beiden Pinakoide $\{100\}$ und $\{010\}$ gleichmässig vor, während das Prisma $\{110\}$ mehr zurücktritt. Die Endflächen $r = \{101\}$ und $o = \{121\}$ sind untereinander meist von gleicher Grösse, das dritte Pinakoïd erscheint dagegen nur selten und untergeordnet.

Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 49^{\circ} 12'$	—
$r:r = (101):(\bar{1}01) = 55^{\circ} 34'$	—
$r:m = (101):(110) = 64^{\circ} 50'$	$64^{\circ} 55'$
$o:a = (121):(100) = 52^{\circ} 43'$	$52^{\circ} 50'$
$o:b = (121):(010) = 56^{\circ} 13'$	$56^{\circ} 24\frac{1}{2}'$
$o:o = (121):(\bar{1}\bar{2}1) = 109^{\circ} 52'$	$110^{\circ} 1'$
$m:o = (110):(121) = 38^{\circ} 49'$	$38^{\circ} 50'$
$m:o = (110):(\bar{1}\bar{2}1) = 72^{\circ} 3'$	$72^{\circ} 27'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = $a = \{100\}$.

Erste Mittellinie = Axe = c .

2 E in Luft = ca. 72° .

2 E in Glas = $38^{\circ} 56'$ für Na-Licht (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen ziemlich stark; $q > v$.

Doppelbrechung positiv.“

Das schwefelsaure β -Dimethylpiperazin,

enthält gleich dem Salze der α -Base 1 Mol. H_2O , welches bei höherer Temperatur abgegeben, beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen wird. In Wasser löst es sich weit leichter als das α -Sulfat; es gebraucht zu seiner Lösung etwa die Hälfte seines Gewichts an Wasser. Seine Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung erhält man prachtvolle glasglänzende Tafeln, aus alkoholisch-wässriger Lösung glänzende Prismen.

0,8663 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 115° — 125° 0,0618 Grm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$: Gefunden:

H_2O	7,82	7,13 %.
----------------------	------	---------

0,2761 Grm. entwässerter Substanz lieferten 0,3064 Grm. BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$: Gefunden:

H_2SO_4	46,22	46,65 %.
-------------------------	-------	----------

β -Dimethylpiperazin-Bichromat, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das α -Salz und zeigt mit jenem die weitgehendste Uebereinstimmung in seinem ganzen Aussehen, in seiner Löslichkeit in kaltem wie in heissem Wasser, desgleichen beim Erhitzen im Capillarrohr. Von 100° ab färbt es sich dunkel, wird gegen 140° nach und nach ganz schwarz und verpufft lebhaft bei 140° — 141° ohne zu schmelzen. Erhitzt man das Salz (oder das α -Chromat) trocken im Reagenrohr, so verpufft es sehr heftig unter lebhaftem Funkensprühen und auffallend starker Volumvermehrung. Auch die Krystalle des β -Chromates färben sich beim Liegen an der Luft rasch dunkel bis schwarz, halten sich aber in ihren wässrigen Mutterlaugen sehr lange völlig unverändert.

0,2508 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,4829 Grm. chromsaures Blei, entsprechend 0,1638 Grm. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Gefunden:

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	65,76	65,31 %.
-----------------------------------	-------	----------

Wenn auch in vorstehend Mitgetheiltem ein Unterschied zwischen dem β - und α -Chromat nicht zu Tage tritt, so konnte ein solcher doch festgestellt werden hinsichtlich der Krystallform. Bei aller Gleichartigkeit im Aussehen gehören die Krystalle dieses β -Salzes dem monosymmetrischen Systeme an, während das α -Chromat asymmetrische Krystalle bildet.

Auch diese krystallographische Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, dessen Mittheilung hierüber ich anbei folgen lasse:

„Krystallsystem: monoklin.

$$a:b:c = 1,0913:1:1,7296.$$

$$\beta = 84^\circ 34\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \propto P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $p = \{111\} - P$ und $b = \{010\} \propto P \infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis zu 3 Mm. lang, bez. breit und $1\frac{1}{2}$ Mm. dick. Von den Randflächen herrscht in der Regel die hintere Pyramide $\{\bar{1}11\}$ vor, die Symmetrieebene $\{010\}$ erscheint nur ganz untergeordnet. Die Krystalle färben sich am Tageslicht dunkel bis schwarz, ohne dass der Glanz der Flächen verloren geht.

Beobachtet: Berechnet:

$$c:o = (001):(\bar{1}11) = 70^\circ 0' \quad \text{—}$$

$$o:o = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}11) = 87^\circ 42' \quad \text{—}$$

$$p:c = (111):(001) = 63^\circ 47' \quad \text{—}$$

$$p:p = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 82^\circ 56' \quad 82^\circ 49'$$

$$p:o = (111):(\bar{1}11) = 103^\circ 1' \quad 102^\circ 58'.$$

Spaltbar ziemlich vollkommen nach $\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$.

Durch die Basis gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am Rande im spitzen Winkel β bemerkbar.“

β -Dimethylpiperazin-Phosphat. Ebenso wie bei der α -Base krystallisirt auch hier am schönsten das saure Salz, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2H_3PO_4 + H_2O$. Es unterscheidet sich von jenem schon dadurch, dass es im Wasser weit leichter löslich ist (etwa 1:1), sowie durch seinen Gehalt von Krystallwasser. Aus seinen wässrigen Lösungen scheidet es sich ab in grossen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen von prismatischem Habitus.

0,4769 Grm. verloren bei 115° — 120° 0,0289 Grm.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2H_3PO_4 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,49	6,06 %.

0,2426 Grm. entwässertes Salz lieferten 0,1734 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,1531 Grm. H_3PO_4 .

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot 2H_3PO_4$:		Gefunden:
H_3PO_4	63,22	63,11 %.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. A. Fock-Berlin ergab, dass auch diese Krystalle dem asymmetrischen Systeme angehören gleich jenen des ent-

sprechenden α -Salzes, dass sie jedoch völlig von letzterem verschieden sind.

„Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,6054 : 1 : 2,2037.$$

$$\alpha = 85^\circ 1'. \quad A = 88^\circ 31'.$$

$$\beta = 124^\circ 37\frac{1}{2}'. \quad B = 124^\circ 20'.$$

$$\gamma = 96^\circ 38'. \quad C = 94^\circ 38'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\} = \infty P$,
 $c = \{001\} \circ P$ und $q = \{0\bar{1}1\} \cdot \bar{P}, \infty$.

Drei zur Untersuchung vorliegende, farblose Krystalle waren kurzprismatisch nach der Verticalaxe und bis zu $2\frac{1}{2}$ Mm. lang und $1\frac{1}{2}$ Mm. dick. Von den Endflächen herrschte das dritte Pinakoid $\{001\}$ vor, während das Pinakoid erster Art $\{011\}$ nur untergeordnet erschien. Die Flächen spiegelten gut, trotzdem machte sich ein starkes Schwanken in den Winkeln bemerkbar.

Beobachtet: Berechnet:

$m : n = (110) : (1\bar{1}0) = 52^\circ 50'$	—
$m : c = (110) : (001) = 60^\circ 8'$	—
$n : c = (1\bar{1}0) : (001) = 58^\circ 52'$	—
$q : c = (0\bar{1}1) : (001) = 63^\circ 0'$	—
$q : m = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0) = 76^\circ 50'$	—
$q : n = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0) = 55^\circ 10'$	$55^\circ 5'$.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $\{110\}$.

Durch die Spaltungsfläche $\{110\}$ tritt eine optische Axe aus, scheinbar ca. 24° geneigt gegen die zugehörige Normale.“

Weinsaures β -Dimethylpiperazin,

Dies neutrale weinsaure Salz der β -Base wurde in gleicher Weise dargestellt wie jenes der α -Base, das Lycetol. In Wasser ist es merklich schwerer löslich als letzteres; 10 Thle. brauchen etwa 15 Thle. Wasser von gew. Temperatur zur Lösung. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich nicht in den schönen Krystallen des Lycetols ab, sondern in verzweigten Nadeln oder derben, zackigen, unregelmässig verwachsenen Prismen, welche nur halb so viel Krystallwasser enthalten als Lycetol. Das wasserfreie Salz schmilzt im Capillarröhrchen unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 222° — 223° , demnach 20° niedriger als das α -Tartrat.

1,6515 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 115° 0,1461 Grm.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O 8,58	8,84 %.

0,2290 Grm. des entwässerten Salzes lieferten 21,2 Ccm. N bei 752,4 Mm. und 11,5°.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 \cdot C_4H_6O_6$:	Gefunden:
N 10,61	10,90 %.

Das β -Dimethylpiperazin-Pikrat,

zeigt die gleiche Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol wie das α -Pikrat. In kaltem Wasser löst es sich noch weniger, denn 0,5 Grm. β -Chlorhydrat lieferten unter ganz denselben Bedingungen wie beim α -Pikrat angegeben 1,46 Grm. Pikrat (gegen 1,16 Grm. bei jenem), also nahezu die theoretisch mögliche Menge von 1,53 Grm; so dass dieses Pikrat in kaltem Wasser nahezu unlöslich erscheint. Dagegen löst es sich leichter in heissem Wasser als jenes der α -Base und krystallisirt beim Abkühlen in glänzenden, dendritischen Nadeln.

Ueber das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersalz, desgleichen über das Dinitrosamin und ihre Unterschiede von den entsprechenden Derivaten der α -Base finden sich früher schon ausführliche Angaben, auf welche hiermit verwiesen sei.

Es erübrigt noch das

Dibenzoyl- β -dimethylpiperazin

welches in derselben Weise mittelst Benzoylchlorid dargestellt wurde wie die gleichnamige Verbindung der α -Base. Von letzterer ist es charakteristisch unterschieden durch seine weit grössere Löslichkeit in Alkohol, durch seinen Krystallwassergehalt, sowie durch seinen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt. Wasserfrei schmilzt es bei 147°—148° ohne Zersetzung; früher war der Schmelzpunkt etwas zu hoch, bei 151°—152°, angegeben worden. Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung in harten Kryställchen von eigenthümlich mattem Glanz.

0,8320 Grm. verloren beim Trocknen auf dem Wasserbade, schliesslich bei 110°—115° 0,0453 Grm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2 + H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O 5,29	5,44 %.

0,2284 Grm. der entwässerten Substanz lieferten 17,2 Ccm. N bei 765 Mm. und 15°.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$:	Gefunden:
N	8,69	8,87 %.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. A. Fock-Berlin ergab folgende Resultate:

„Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2,6833 : 1 : 1,6013.$$

$$\beta = 72^\circ 17'.$$

Beobachte Formen: $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} o P$, $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$
und $o = \{\bar{1}12\} + \frac{1}{2} P$.

Die farblosen, trüben Krystalle sind theils kurzprismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach der Basis $\{001\}$ und zeigen Dimensionen bis zu 2 Mm. Die Querfläche $\{\bar{1}01\}$ wurde nur bei der Hälfte der Krystalle und die Form $\{\bar{1}12\}$ nur an einem einzigen Individuum beobachtet und zwar in einseitiger Ausbildung. Trotzdem manche Flächen gut spiegeln, macht sich doch ein sehr starkes Schwanken in den Winkeln bemerkbar.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$42^\circ 44'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$83^\circ 38'$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001) =$	$34^\circ 47'$	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	$84^\circ 12'$	$83^\circ 52'$
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10) =$	$53^\circ 47'$	$54^\circ 17'$
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10) =$	$54^\circ 43'$	$54^\circ 32'$
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	—	$77^\circ 22'$

Spaltbar deutlich nach $\{001\}$ und $\{00\bar{1}\}$.

Für eine optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Substanz dem rhombischen Systeme angehört.“

II. Die stereoisomeren Trimethylpiperazine;

von

C. Stoehr und P. Brandes.

Das dreifach methylierte Pyrazin, $C_7H_{10}N_2$, konnte synthetisch dargestellt werden¹⁾ durch Erhitzen von Dimethylpyrazin-Brommethylat. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es ziemlich quantitativ über in Trimethylpiperazin, $C_7H_{16}N_2$,

¹⁾ Brandes u. Stoehr, dies. Journ. [2] 53, 501.

Das Reactionsprodukt wird nach Zugabe von Wasser der Destillation aus einem Kupferkolben unterworfen. Mit den Alkoholdämpfen gelangt verhältnissmässig wenig Base in das Destillat; erst mit den Wasserdämpfen destillirt aus der concentrirt gewordenen, stark alkalischen Lösung das Piperazin. Das Gesamtdestillat wird genau mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft, wobei das Chlorhydrat des Reductionsproductes als gelb gefärbte Krystallmasse zurückbleibt.

Wie bei der Reduction von Dimethylpyrazin durfte auch hier das Auftreten von stereoisomeren Basen erwartet werden, eine Erwartung, welcher die Thatsachen auch entsprachen; es gelang leicht, das Vorhandensein von zwei verschiedenen trimethylirten Piperazinen festzustellen. Ihre Trennung geschah wie beim Dimethylpiperazin mit Hilfe der Chlorhydrate und beruht auf dem Löslichkeitsunterschied der isomeren Salze in absolutem Alkohol. Die völlig trocknen, im Exsiccator über Schwefelsäure von Wasser befreiten Chlorhydrate werden in einem Kolben am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht. Dabei vollzieht sich die Scheidung; ein Theil, der Hauptbestandtheil des Reductionsproductes, bleibt ungelöst (α -Base), der kleinere Antheil geht in Lösung (β -Base). Ersterer bildet eine blendend weisse, nicht hygroskopische Krystallmasse, welche abfiltrirt und nochmals behufs Reinigung mit absol. Alkohol in der gleichen Weise behandelt wurde, wobei nur unbedeutende Mengen in Lösung gingen. Durch Zerlegen dieses in absolutem Alkohol so schwer löslichen Chlorhydrates mittelst Kali erhält man das

α -Trimethylpiperazin.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von festem Kali die Base zunächst in Form farbloser Oeltröpfchen ab; beim Abkühlen wandeln sich dieselben rasch um in eine farblose, blättrige Krystallmasse. Behufs Isolirung und Reingewinnung wurde die Base in Chloroform aufgenommen, diese Lösung mittelst Stangenkali entwässert, nach eintägigem Stehen das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das Piperazin siedete ziemlich glatt bei 162° — $162,5^{\circ}$ (Faden ganz im Dampf; 753 Mm. Bar.). Das Destillat zeigte den charakteristischen Geruch der Piperazine

und bildete ein farbloses, wasserklares Oel, in welchem die Ausscheidung von glänzenden, feinen Prismen begann.

1. 0,1294 Grm. lieferten 0,3083 Grm. CO_2 und 0,1463 Grm. H_2O .
2. 0,1261 Grm. lieferten 0,3020 Grm. CO_2 und 0,1453 Grm. H_2O .
3. 0,1300 Grm. lieferten 25,4 Ccm. N bei 763 Mm. und $17,5^\circ$.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$:	1.	2.	3.
C	65,62	64,99	65,34 %	—
H	12,50	12,51	12,76 „	—
N	21,87	—	—	22,71 %
	<hr/> 99,99			

Trotz dieser analytischen Resultate war die Base keineswegs völlig wasserfrei, wie die Destillation über Natrium zeigte. Beim ersten Behandeln mit metallischem Natrium machte sich noch ziemlich beträchtliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen über Natrium siedete die Base nun 7° höher, bei 169° — $169,5^\circ$ (756 Mm; Quecksilberfaden ganz im Dampf), ein Siedepunkt, der auch bei einer zweiten und dritten Destillation über Natrium keine Aenderung mehr erfuhr. Diese Destillation über Natrium vollzieht sich ohne jede Zersetzung der Base. Das Destillat bildet ein wasserklares Oel, in welchem bald Krystalle sich abzuseiden beginnen in Gestalt farbloser, glänzender Prismen; beim Abkühlen mit Eis erstarrt rasch alles zu einer farblosen Krystallmasse.

Bei der Analyse dieses über Natrium destillirten Produktes ergab sich Folgendes:

- 0,1337 Grm. Base gaben 0,3215 Grm. CO_2 und 0,1553 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	65,62	65,59 %
H	12,50	12,86 „

Das α -Trimethylpiperazin zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der Angehörigen dieser Körperklasse, wie sie Eingangs bereits erörtert wurden. Der freien Base, wie ihren Derivaten wohnt die grosse Krystallisationsfähigkeit der α -Reihe inne. Sie ist ein kräftiges Alkali, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich leicht in Wasser löst zu einer stark alkalischen Flüssigkeit; auch Alkohol und Chloroform lösen sie leicht.

In allen untersuchten Salzen spielt das α -Trimethyl-

piperazin die Rolle einer kräftigen zweisäurigen Base. Die Leichtlöslichkeit seines harnsauren Salzes muss besonders hervorgehoben werden.

Das chlorwasserstoffsäure Salz, $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, ist in absolutem Alkohol auch bei Siedetemperatur nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich ungemein leicht in Wasser; es bedarf zu seiner Lösung weniger als die gleiche Menge Wasser. Beim Eindunsten dieser wässrigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich in prachtvollen, glänzenden meist sehr regelmässig ausgebildeten vierseitigen Tafeln ab, welche völlig luftbeständig sind, sowie frei von Krystallwasser. Vorsichtig erhitzt, sublimirt das Salz unzersetzt gleich Salmiak, Im Capillarröhrchen erhitzt, bleibt es unverändert bis ca. 270° und verkohlt von da ab allmählich, ohne bis 300° zu schmelzen. Seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0,1158 Grm. lieferten 0,1762 Grm. CO_2 und 0,0958 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HCl$:	Gefunden:
C	41,79	41,54 %
H	8,95	9,15 „.

Eine krystallographische Untersuchung verdanken wir Herrn Dr. A. Fock-Berlin, welcher uns Folgendes darüber mittheilt:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0,7489 : 1 : ?$

$\beta = 65^\circ 21'$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \circ P$ und $m = \{110\} \infty P$.

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach $c = \{001\}$ und bis 1 Mm. dick und $2\frac{1}{2}$ Mm. breit, bez. lang. Andere Formen als c und m konnten nicht aufgefunden werden.

Beobachtet:

$m : m = (110) : (110) = 68^\circ 29'$

$m : c = (110) : (001) = 69^\circ 50'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach $c = \{001\}$, deutlich nach $m = \{110\}$.

Durch die Flächen $c = \{001\}$ und $m = \{110\}$ treten optische Axen nicht aus.“

Das Platinsalz, $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist in Wasser mässig schwer löslich und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, prismatischen oder tafelförmig ausgebildeten Krystallen ab, welche oft beträchtliche Grösse

erreichen. Sie zeigen eine Farbe ähnlich der des Kaliumbichromates und verwittern schon im Exsiccator über Schwefelsäure unter Verlust ihres Krystallwassers.

0,1731 Grm., lufttrocken, verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 110° 0,0107 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen 0,0585 Grm. met. Platin.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$:			Gefunden:
H_2O	6,28		6,18 %
Pt	33,92		33,79 „

Das Pikrat, $C_7H_{16}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich anderen Piperazinpikraten in Wasser auffallend schwer löslich. Versetzt man eine heisse, concentrirte Lösung von salzsaurem Trimethylpiperazin mit einer heissen einprocentigen Pikrinsäurelösung, so beginnt ziemlich rasch die Abscheidung des Pikrates in feinen, glänzenden, gelben Nadelchen und während des Abkühlens scheidet es sich nahezu quantitativ aus, so dass die erkaltete Lösung nur noch Spuren enthält. 0,25 Grm. Chlorhydrat lieferten so 0,66 Grm. Pikrat, berechnet 0,7 Grm. Das einmal abgeschiedene Salz ist in Wasser auch beim Kochen nur äusserst wenig löslich, desgleichen in Alkohol. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich oberhalb 200° allmählich dunkler, ist bei ca. 250° ganz dunkel geworden, fast schwarz, und zersetzt sich bei 278° — 279° unter lebhafter Gasentwicklung und Ausstossung gelber Dämpfe.

0,1629 Grm. lieferten 0,2286 Grm. CO_2 und 0,0610 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_7H_{16}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:			Gefunden:
C	38,17		38,24 %
H	3,79		4,17 „

Dibenzoyl-trimethylpiperazin, $C_7H_{14} \begin{matrix} \swarrow N \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \searrow N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$,

auf die übliche Weise mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge aus dem salzsauren Salze in wässriger Lösung dargestellt, ist in Wasser kaum löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. namentlich beim Erwärmen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in compacten, wohl ausgebildeten Krystallen ab, deren Flächen lebhaftester Glanz eigen ist, solange sich die Krystalle in den Mutterlaugen befinden, an der Luft aber bald eigenthümlich matt erscheinen, ohne dass die Verbindung

Krystallwasser enthält. Sie schmilzt bei 190° ohne Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

0,1241 Grm. lieferten 0,3407 Grm. CO_2 und 0,0838 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,86 %
H	7,14	7,49 „

Eine krystallographische Untersuchung dieser Dibenzoylverbindung verdanken wir gleichfalls Herrn Dr. A. Fock-Berlin.

„Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0,6720 : 1 : 0,4101$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \text{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \text{P} \infty$,
 $n = \{120\} \infty \text{P} 2$ und $o = \{111\} \text{P}$.

Die farblosen, trüben Krystalle sind meist dick tafelförmig nach dem Pinakoïd $b = \{010\}$ und bis zu 2 Mm. gross. Von den Randflächen tritt das Prisma $n = \{120\}$ in der Regel nur untergeordnet auf. Die Winkel zeigen grosse Schwankungen (2° — 3°), wie man sie sonst meist bei sogenannten Grenzformen findet, doch liess die optische Untersuchung — soweit sie bei dem trüben Charakter der Substanz möglich war — keine sichere Entscheidung in dieser Hinsicht zu.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : n = (010) : (120) =$	$36^{\circ} 39'$	—
$a : o = (100) : (111) =$	$60^{\circ} 33'$	—
$b : o = (010) : (111) =$	$71^{\circ} 20'$	$70^{\circ} 42\frac{1}{2}'$
$n : o = (120) : (111) =$	$56^{\circ} 35'$	$56^{\circ} 3'$

Spaltung ziemlich vollkommen nach $b = \{010\}$ und nach $a = (100)^{14}$.

N . NO

Das Trimethylpiperazin-dinitrosamin, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{N} \cdot \text{NO}$,

scheidet sich beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Trimethylpiperazin mit Natriumnitrit, event. unter Zusatz von verdünnter Salzsäure zunächst in Form feiner Oeltropfchen ab, welche indess beim Abkühlen der Flüssigkeit rasch in den starren, krystallinischen Zustand übergehen. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht dagegen löst es sich in Alkohol, desgleichen in Aether, Benzol und Chloroform; aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in feinen Blättchen. Am schönsten scheidet es sich aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung beim allmählichen Verdunsten aus; man erhält so schwach gelblich gefärbte, nahezu farblose Blätter von dendritischem Aussehen, welche bei 95° — 96° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1455 Grm. lieferten 0,2390 Grm. CO_2 und 0,1005 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{NO})_2$:	Gefunden:
C	45,16	44,81 %
H	7,52	7,62 „ .

Durch Umwandlung einiger Gramm der Base in dieses Dinitrosamin und fractionirte Krystallisation desselben konnte die Einheitlichkeit des Produktes dargethan werden.

β -Trimethylpiperazin.

Wie bereits oben erwähnt wurde, bildet sich bei der Reduction von Trimethylpyrazin kein einheitliches Produkt, nicht ein einziges trimethylirtes Piperazin, sondern es gelingt, mit Hülfe von absolutem Alkohol das Reductionsprodukt in Form seines salzsauren Salzes zu zerlegen in einen unlöslichen Antheil, die vorstehend beschriebene α -Base und in einen alkohollöslichen Antheil. Die Zerlegung des letzteren mit Alkali liefert ein zweites Trimethylpiperazin, welches zum Unterschied von jenem als β -Base bezeichnet werden soll. In quantitativer Hinsicht bildet die α -Base bei weitem das Hauptprodukt, die β -Base tritt nur untergeordnet auf.

Beim Zerlegen des alkohollöslichen Chlorhydrates mittelst Aetzkali scheidet sich die Base in flüssiger Form aus. Sie wird zweckmässig mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Bei der Destillation über metallischem Natrium siedet die Base bei 174° — 175° (Faden ganz im Dampf; 763 Mm. B.) Sie bildet ein farbloses, völlig wasserklares Oel, mit dem charakteristischen Geruch der Piperazine.

0,1417 Grm. lieferten 0,3416 Grm. CO_2 und 0,1638 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	65,62	65,71 %
H	12,50	12,84 „ .

Dieses isomere Trimethylpiperazin konnte nicht in festem Zustande erhalten werden; auch beim Abkühlen mit Eis bleibt es flüssig, während die α -Base rasch, namentlich beim Abkühlen fest wird, zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. In Wasser löst sich auch dieses Piperazin leicht zu einer

stark salkalischen Flüssigkeit; an der Luft nimmt es begierig Kohlensäure auf.

Aehnlich der freien Base wohnt auch den Derivaten nur eine geringe Krystallisationstendenz inne.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol wie auch in Wasser. Beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung hinterbleibt ein farbloser, durchsichtiger Syrup, der auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht zur Krystallisation gelangt. Erst bei wiederholtem Reiben mit einem scharfen Glasstabe erstarrt das syrupöse Produkt zu einer harten, farblosen Krystallmasse, welche an der Luft rasch Wasser anzieht und zerfließt.

Dagegen krystallisirt das

Platinsalz, $C_7H_{13}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, sehr schön, in lebhaft glänzenden, vierseitigen Täfelchen oder Prismen, welchen eine weit lichtere Farbe eigen ist, als den Krystallen des gleichnamigen Salzes der α -Base. Gleich letzterem enthält es 2 Mol. Krystallwasser.

0,2097 Grm. verloren beim Trocknen bei 115° – 120° 0,0132 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0711 Grm. Pt.

Berechnet für $C_7H_{13}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
H ₂ O	6,28	6,29 %
Pt	33,92	33,91 „

Das Pikrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus, eine Eigenschaft, die es mit anderen Piperazinpikraten gemeinsam hat. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen bleibt es völlig unverändert bis etwa 220° , färbt sich von da ab dunkel und schmilzt bei 246° unter Gasentwicklung und Zersetzung.

Das Dinitrosamin scheidet sich stets ölig ab, ohne Neigung zur Krystallisation und

die Dibenzoylverbindung, auf die gewöhnliche Weise mit Benzoylchlorid und Kali dargestellt, bildet eine halb feste Masse, welche aus Alkohol stets ölig sich abscheidet.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass keinerlei Beobachtungen gemacht wurden, welche auf das Vorhandensein einer weiteren isomeren Base schliessen liessen.

III. Die stereoisomeren Dimethyläthylpiperazine;

von

C. Stoehr und W. Detert.

Das Dimethyläthylpyrazin bildet sich als zweites Produkt, jedoch in untergeordneter Menge bei der Darstellung von Dimethylpyrazin durch Destillation von Glycerin mit Ammoniak-salzen. Es wird durch fractionirte Destillation isolirt und mit Hülfe seines Quecksilbersalzes in reinem Zustande gewonnen. Ueber die Base, sowie über ihre Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung wurden bereits früher kurze Mittheilungen¹⁾ gemacht. Bei einer erneuten Darstellung in grösserer Menge fanden wir den Siedepunkt des Dimethyläthylpyrazins 2° höher als früher, nämlich bei 180°—181°, das spec. Gew. = 0,9869 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Die wasserklare Base konnte nicht in festen Zustand gebracht werden.

Bei der Reduction geht dieses 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin über in das Dimethyläthylpiperazin, $C_8H_{18}N_2$,

Die Reduction wurde in derselben Weise ausgeführt wie beim Trimethylpyrazin; auch die Verarbeitung der Reduktionsprodukte geschah in der gleichen Weise. Das über Schwefelsäure im Exsiccator völlig von Wasser befreite Chlorhydrat des Reduktionsproduktes konnte durch absoluten Alkohol in zwei Antheile zerlegt werden, von denen der eine in absolutem Alkohol schwer, der andere leicht löslich sich erwies. Diese beiden Chlorhydrate unterscheiden sich ferner dadurch, dass das in Alkohol unlösliche, resp. schwer lösliche Salz beim Stehen an der Luft unverändert bleibt, während das alkohol-lösliche Salz hygroskopisch ist, Wasser anzieht und zerfließt. Aus diesen beiden Chlorhydraten wurden durch Kali zwei Basen von gleicher Zusammensetzung erhalten, welche sich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 472 u. 519.

vielfach charakteristisch unterscheiden und als α -, resp. β -Base bezeichnet werden mögen.

α -Dimethyläthylpiperazin.

Beim Zerlegen des schwer löslichen Chlorhydrates in wässriger Lösung mittelst Kali scheidet sich die freie Base als farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, an der Luft rauchendes Oel ab. Man nimmt in Chloroform auf, entwässert die Lösung mittelst Stangenkali, destillirt das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab und fractionirt den Rückstand. Dieser siedete bei 174° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; 766 Mm. Barom.). Das Destillat bildet ein wasserklares Oel mit dem specifischen Geruch der Piperazine; beim Stehen bilden sich allmählich grosse, glänzende, wasserklare prismatische Krystalle. Diese Krystalle werden beim Erhitzen, resp. im Exsiccator trübe und undurchsichtig, enthalten also wohl Krystallwasser, wie auch aus der Analyse hervorgeht.

0,1577 Grm. lieferten 0,3703 Grm. CO_2 und 0,1844 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
C	63,57	63,98 %
H	12,58	12,93 „.

Demnach würde die über Kali getrocknete Base noch $6\frac{0}{10}$ Wasser enthalten, das bei 174° siedende Produkt ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sein. Um diese letzten Mengen von Wasser zu entfernen, wurde die Base zweimal über metall. Natrium destillirt. Bei der zweiten Destillation siedete sie bei 176° (Faden ganz im Dampf), der Siedepunkt war also um 2° gestiegen. Wie die Analysen zeigten, war aber auch jetzt das Wasser noch nicht vollkommen entfernt. Beim Abkühlen mit Eis erstarrte das Destillationsprodukt vollkommen und rasch zu einer farblosen Krystallmasse.

0,1748 Grm., über Na destillirt, lieferten 0,4265 Grm. CO_2 und 0,2097 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	67,60	66,54 %
H	12,67	13,32 „.

Das α -Dimethyläthylpiperazin ist eine stark basische Substanz, welche sich in Wasser sehr leicht und mit stark

alkalischer Reaction löst. Auch in Alkohol und Chloroform löst sie sich leicht, nicht ganz so leicht in Aether. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, sowohl für sich wie in wässriger Lösung. Ihre Flüchtigkeit wurde bereits früher erwähnt.

In seinen Salzen tritt das Dimethyläthylpiperazin stets als zweisäurige Base auf.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl$,

das Platinsalz, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$,

das Pikrat, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$

und das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$, Schmelzp. 92° , finden sich bereits früher beschrieben.

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{16}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$, in der üblichen Weise mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Man krystallisirt sie vortheilhaft aus Alkohol, dem man etwas Wasser zufügt. Aus dieser wässrig-alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in glänzenden, farblosen, wasserfreien Täfelchen ab, die oft conglomeratartig verwachsen sind. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 160° weich zu werden und schmilzt glatt und ohne jede Zersetzung bei 169° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,1314 Grm., bei 110° getrocknet, lieferten 0,3619 Grm. CO_2 und 0,0930 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	75,43	75,12 %
H	7,43	7,86 „.

β -Dimethyläthylpiperazin.

Beim Zerlegen des alkohollöslichen Chlorhydrates erhält man die isomere β -Base als ölige Abscheidung. Das basische Oel wurde mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung mit Stangenkali während 24 Stunden getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das Destillat wurde mit metallischem Natrium einige Zeit in der Kälte, dann in der Wärme digerirt und schliesslich destillirt. Die Base siedete bei 185° — 186° , etwa 10° höher als die isomere α -Base und höher als das zugehörige Pyrazin, dessen

Siedepunkt ähnlich wie beim Trimethylpyrazin ziemlich in der Mitte gelegen ist zwischen den Siedepunkten der beiden isomeren Reductionsprodukte. Trotz der Destillation über metallischem Natrium war auch diese Base nicht völlig wasserfrei, wie die Analysen zeigten.

1. 0,1671 Grm. lieferten 0,4061 Grm. CO_2 und 0,1893 Grm. H_2O .
2. 0,1503 Grm. lieferten 0,3663 Grm. CO_2 und 0,1763 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$:	1.	2.
C	67,60	66,28	66,46 %
H	12,67	12,58	13,03 „

Das β -Dimethyläthylpiperazin bildet ein farbloses, wasserklares Oel mit dem specifischen Geruch der Piperazine. Zum Unterschiede von der α -Base konnte dasselbe auch beim Abkühlen auf 0° nicht in den krystallinischen Zustand gebracht werden. An der Luft zieht es lebhaft Kohlensäure an und verhält sich gegen Lösungsmittel der α -Base ähnlich; seine wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung als farblose, syrupöse Masse, welche beim Stehen im Exsiccator erst nach längerer Zeit Anfänge von Krystallisation zeigt. Wiederholtes Umrühren mit einem scharfen Glasstabe beschleunigt die Krystallisation sehr; das Ganze erstarrt dann bald zu einer farblosen, harten Krystallmasse. An der Luft zieht das Chlorhydrat begierig Wasser an und zerfliesst. Aus diesem Grunde wurde es in Form seines Platinsalzes zur Analyse gebracht.

Das Platinsalz, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, unterscheidet sich schon in seinem ganzen Aeusseren von dem Platinsalze der α -Base. Es ist in Wasser weit schwerer löslich als jenes und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in lebhaft glänzenden Blättchen oder in vier- resp. sechsseitigen, sehr regelmässig ausgebildeten, gelben Täfelchen ab, denen eine weit hellere Farbe eigen ist als dem gleichnamigen Salz der α -Base. Von jenem unterscheidet es sich auch dadurch charakteristisch, dass es nur 2 Mol. Krystallwasser enthält, welche es bei höherer Temperatur leicht abgibt, beim Liegen an der Luft aber rasch, schon nach wenigen Stunden wieder aufnimmt.

0,2671 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120° – 125° 0,0167 Grm. Nach 6 Stunden war dieser Verlust an der Luft wieder ergänzt.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,12	6,25 %.

0,1671 Grm., bei 125° getrocknet, hinterliessen 0,0592 Grm. Pt.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	35,28	35,42 %.

Das Pikrat, $C_8H_{18}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich dem Pikrat der α -Base, resp. gleich allen Piperazinpikraten in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung der Base oder ihres Chlorhydrates mit einer heissen, wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so beginnt in der noch heissen Flüssigkeit sehr rasch die Abscheidung des Pikrates in glänzenden, kleinen Krystallen. Das einmal abgeschiedene Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Im Kapillarrohr erhitzt, bleibt es bis ca. 230° ziemlich unverändert, färbt sich von da ab dunkler und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 250° . Das Salz scheint $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches es beim Erhitzen auf 110° – 120° verliert und an der Luft nicht wieder aufnimmt.

1. 0,1679 Grm., lufttrocken, verloren in 2 Stunden bei 120° 0,0026 Grm.

2. 0,6984 Grm., lufttrocken, verloren in 1 Stunde bei 110° – 120° 0,0109 Grm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_8H_{18}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH] + \frac{1}{2}H_2O$:		1.	2.
H_2O	1,48	1,55	1,56 %.

1. 0,1149 Grm., getrocknet bei 120° , lieferten 0,1658 Grm. CO_2 und 0,0423 Grm. H_2O .

2. 0,1100 Grm., getrocknet bei 120° , lieferten 0,1595 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_8H_{18}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:		1.	2.
C	40,00	39,35	39,54 %
H	4,00	4,18	4,88 „,

Dieses Pikrat unterscheidet sich also durch seinen Wassergehalt, sowie durch seinen Schmelzpunkt ganz charakteristisch von dem gleichnamigen Salz der α -Base.

Das Dinitrosamin wurde in ölicher Form erhalten, desgleichen die Dibenzoylverbindung; letztere hinterbleibt beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung als farbloser, durchsichtiger Syrup.

IV. Die stereoisomeren Tetramethylpiperazine;

von

C. Stoehr und P. Brandes.

Das tetramethylirte Pyrazin wurde von uns als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Trimethylpyrazin durch Erhitzen von Dimethylpyrazinbrommethylat.¹⁾ Seine Reduction zum Tetramethylpiperazin ist zwar schon von Wolff²⁾ ausgeführt worden, doch stehen unsere Beobachtungen mit dessen Befunden keineswegs so gut im Einklang, dass diese Mittheilung überflüssig erscheinen könnte.

Die Reduction wurde mittelst Natrium und absolutem Alkohol in der öfters erörterten Weise ausgeführt, das Reductionsprodukt nach der Destillation in das Chlorhydrat übergeführt und dieses in wasserfreiem Zustande mit absolutem Alkohol behandelt behufs Trennung der stereoisomeren Piperazine, eine Methode, welche auch hier sich aufs beste bewährte. Ein Unterschied wurde beim Tetramethylpiperazin nur in sofern beobachtet, als die beiden durch ihre verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol ausgezeichneten Chlorhydrate in nahezu gleichen Mengen auftreten und auch das zweite Chlorhydrat in reinem Zustande ziemlich schwer sich in absolutem Alkohol löst, ganz ähnlich dem Chlorhydrate von β -Dimethylpiperazin.

α -Tetramethylpiperazin.

Dieses Isomere wurde aus dem in absolutem Alkohol nur sehr wenig löslichen Chlorhydrate gewonnen durch Zerlegen desselben mit Kali. Die α -Base scheidet sich sofort in festem Zustande ab, in farblosen, feinen Nadeln, welche leicht von Chloroform aufgenommen werden. Nach dem Trocknen mit Stangenkali und Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade siedete der Rückstand bei 176°—177° (Faden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 501.

²⁾ Ber. 26, 724.

ganz im Dampf; 762 Mm. B). Das Destillat wurde mit Natrium digerirt und über dem Metall destillirt. Die Base siedete nunmehr völlig constant bei 177° (Faden ganz im Dampf; 762 Mm. B).

Das Destillat erstarrte zu farblosen, langen, spiessigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 37° gefunden durch Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Substanz. Wolff gibt den Schmelzpunkt zu 46° , den Siedepunkt zu 171° an. Im Geruch, in der Löslichkeit etc. gleicht die Base vollkommen den vorstehend beschriebenen Piperazinen.

Das Chlorhydrat löst sich äusserst schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft glänzende, tafelförmige Kryställchen, meist 4seitige Rhomben, welche im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern, also Wasser enthalten. Im Capillarröhrchen kann das Salz bis gegen 300° erhitzt werden, ohne nennenswerthe Zersetzung zu erleiden. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensglase über der freien Flamme sublimirt es völlig unzersetzt.

Das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$, scheidet sich stets sofort krystallinisch ab, in farblosen oder nahezu farblosen Nadelchen, die auch beim Erhitzen mit Wasser nicht unter Wasser schmelzen (Unterschied von der β -Base).

Es löst sich schwer in Wasser, auch schwer in Alkohol in der Kälte, dagegen leicht beim Erwärmen. Alkohol ist daher das beste Krystallisationsmittel. Aus seiner heissen alkoholischen Lösung scheidet sich das Dinitrosamin in verzweigten Nadeln oder nahezu farblosen Prismen ab. Es schmilzt bei 157° ohne jegliche Zersetzung zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Piperazindinitrosamin schmolz daneben bei 158° .

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{16}N_2(CO.C_6H_5)_2$, ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 242° unzersetzt schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarren. Auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant.

0,1877 Grm. lieferten 0,5180 Grm. CO_2 und 0,1288 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$:	Gefunden:
C	75,43	75,22 %
H	7,43	7,62 „

Das Pikrat ist auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich.

Das Quecksilbersalz bildet schön ausgebildete glänzende Prismen, mässig schwer löslich in Wasser.

β -Tetramethylpiperazin.

Neben dem vorstehend beschriebenen α -Tetramethylpiperazin findet sich ein zweites tetramethylirtes Piperazin, die β -Base, in annähernd gleicher Menge. Ihr salzsaures Salz ist in absolutem Alkohol bedeutend leichter löslich als jenes der isomeren Base. Beim Zerlegen des mehrfach umkrystallisirten Chlorhydrates mit Kali scheidet sich die Base in öligor Form ab. Sie wurde mit Chloroform aufgenommen, in diesem Lösungsmittel mit Stangenkali getrocknet, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand fractionirt; er destillirte zwischen 180° — 182° . Das Destillat wurde mit Natrium digerirt und über dem Metall destillirt. Das β -Tetramethylpiperazin siedete nun glatt bei 181° (Faden ganz im Dampf; 764 Mm. B.). Es bildet ein farbloses, wasserklares Oel, welches weder beim Stehen, noch durch Abkühlen mit Eis in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Base löst sich sehr leicht und unter Erwärmung in Wasser, zieht an der Luft Kohlensäure an und besitzt den specifischen Geruch der Piperazine.

Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, ist in absolutem Alkohol zwar weit löslicher als das Salz der α -Base, immerhin aber verhältnismässig schwer löslich, ähnlich dem Chlorhydrat von β -Dimethylpiperazin. In Wasser löst es sich spielend leicht ohne hygroskopisch zu sein.

Das Dinitrosamin, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{NO})_2$, ist dadurch charakterisirt, dass es sich gewöhnlich ölig abscheidet, beim Abkühlen unter Wasser fest, krystallinisch wird, beim Erhitzen aber wieder unter Wasser schmilzt und schwer damit in Lösung geht. In Alkohol löst es sich sehr leicht und scheidet sich

aus der concentrirten Lösung in kleinen, glänzenden Kryställchen aus. Aus wässrig-alkoholischer Lösung krystallisirt es in nahezu farblosen Nadelchen, welche auf dem Wasserbade weich werden ohne zu schmelzen, theilweise sublimiren und im Capillarröhrchen erhitzt ohne jede Zersetzung bei 101° schmelzen.

0,1656 Grm. lieferten 0,2914 Grm. CO_2 und 0,1226 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{NO})_2$:	Gefunden:
C	48,00	48,01 %
H	8,00	8,21 „

Die Dibenzoylverbindung, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol leichter löslich als die entsprechende α -Verbindung und krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die bei 175° zu einem farblosen Oel schmelzen, das beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich als die gleichnamige Verbindung der α -Base und krystallisirt in feinen Nadeln.

In den Mutterlaugen des Chlorhydrates dieser β -Base konnte nun ein drittes Isomere enthalten sein. Beim Verdampfen hinterliessen sie ca. 2 Grm. trocknes salzsaures Salz. Dieses wurde mit Kali zerlegt, die ölig abgeschiedene Base in Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit Stangenkali getrocknet, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Derselbe zeigte keinen einheitlichen Siedepunkt; zwischen 175° — 182° destillirte ein farbloses Oel mit dem charakteristischen Geruch der Piperazine. Demnach hat man es hier wohl mit einem Gemisch zu thun, wahrscheinlich mit der α - und β -Base. Die eine Hälfte dieser Base wurde in das Nitrosamin, die andere in die Benzoylverbindung übergeführt. Durch fractionirte Krystallisation derselben konnten nur die entsprechenden Verbindungen der β -Base mit den für dieselben oben angegebenen Schmelzpunkten erhalten werden. Im Wesentlichen lag also dieses zweite Isomere vor. That- sachen, welche nur durch das Vorhandensein einer dritten isomeren Base erklärt werden könnten, wurden nicht beobachtet.