Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

37. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

V. Abhandlung.

P. Brandes und C. Stoehr: Synthese von Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin.

Wie das leicht zugänglich gewordene 2, 5-Dimethylpyrazin abgebaut werden konnte zum Monomethylpyrazin und zum Pyrazin selbst¹⁾, so lieferte dasselbe auch das Material zum Aufbau der höher methylierten Homologen, zur Synthese des dreifach und des vierfach methylierten Pyrazins. Hierzu bot das Erhitzen mit Methylalkohol und Chlorzink Aussicht auf Erfolg oder aber die Einwirkung höherer Temperatur auf die Halogenmethyle, wobei eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff des Pyrazinkerns erwartet werden durfte, eine Umlagerung ähnlich jener, welche A. W. Hofmann zuerst bei den alkylirten Anilinen beobachtet hat und wie sie später in der Pyridinreihe, in jüngster Zeit²⁾ auch in der Pyrrolreihe behufs Synthese höher substituierter Homologen mit Erfolg ausgeführt wurde.

Jene erste Methode, das Erhitzen von Dimethylpyrazin mit Methylalkohol bei Gegenwart von sorgfältig entwässertem Chlorzink, führte zwar zur Bildung höher methylierter Homologen, wie unzweifelhaft ermittelt werden konnte, doch liess diese Reaction hinsichtlich ihres quantitativen Ergebnisses so viel zu wünschen übrig, dass von ihrer Ausführung Abstand genommen wurde; das meiste Dimethylpyrazin wurde unverändert zurück erhalten. Auch beim Erhitzen von Dimethylpyrazin-Jodmethylat wurden keine günstig zu nennenden Resultate erzielt, wenn auch hier die erwartete Bildung von Trimethylpyrazin, sowie die nicht erwartete Bildung des durch sein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Tetra-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, (1895), 463.

²⁾ Pictet u. Crépieux, Ber. 28, (1895), 1904.

methylpyrazins leicht festgestellt werden konnte. Weit günstiger gestaltete sich die Anwendung des Brommethyلات. Seine Darstellung geschah durch Vereinigung molekularer Mengen Dimethylpyrazin mit abgekühltem, flüssigem Brommethyl und Einschliessen des Gemisches in Glasbirnen. Die Vereinigung zum Brommethyلات vollzieht sich ohne jede Erwärmung; nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist das Ganze zu einer harten, farblosen, resp. blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Diese wurde in Einschmelzröhren während 6 Stunden auf 270° — 280° erhitzt. Der theilweise kohlige Röhreninhalt enthielt neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich der Benzolreihe und gleichfalls nicht beträchtlichen Mengen von zurückgebildetem Dimethylpyrazin der Hauptsache nach das Trimethylpyrazin, daneben aber auch recht beträchtliche Quantitäten von Tetramethylpyrazin. Der ziemlich glatte Zerfall der Pyrazinhalogenmethyلات in ihre Componenten bei höherer Temperatur macht die Bildung auch dieser letzten Base leicht erklärlich. Zur Anwendung gelangten etwa $1\frac{1}{2}$ Kilo Dimethylpyrazin-Brommethyلات, entsprechend ca. $\frac{3}{4}$ Kilo der Base. Das Ergebniss waren 100 Grm. Rohbase, welche zunächst der fractionirten Destillation unterworfen wurden. Nach mehrfach wiederholter Fractionirung wurden erhalten:

Unter 100° ein leicht flüchtiges Destillat, anscheinend Amin-	
basen der Fettreihe	2,5 Grm.
von 100° — 160° (zumeist von 150° — 160°)	10,5 „
„ 160° — 165°	6,5 „
„ 165° — 170°	7 „
„ 170° — 175°	47 „
„ 175° — 180°	3,5 „
„ 180° — 190°	3,5 „
Aus den Fractionen oberhalb 175° konnte nach jedesmaliger Destillation das Tetramethylpyrazin durch Abkühlung krystallinisch ausgeschieden werden; auf diese Weise gelang die Isolirung von	16 „
	<hr/> 96,5 Grm.

Behufs weiterer Reinigung der so gewonnenen Produkte wurden die verschiedenen in Frage kommenden Fractionen in die Quecksilbersalze übergeführt und daraus die Basen regenerirt. Im Folgenden soll eingehendere Mittheilung über dieselben gemacht werden.

Trimethylpyrazin, $C_7H_{10}N_2$,

Das Trimethylpyrazin, wie es mit Hilfe seines Quecksilbersalzes aus der Fraction 170° — 175° in reinem Zustande erhalten wurde, bildet eine farblose, wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche durch Abkühlung bis 0° nicht in starren Zustand übergeführt werden konnte. In Wasser löst sich die Base in jedem Verhältniss; dabei tritt anfänglich Erwärmung ein, also wohl Hydratbildung. Gleich den übrigen Pyrazinen ist das Trimethylpyrazin ein für sich sowohl, wie mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtiger Körper; in seinem Geruch ähnelt es am meisten dem Dimethyläthylpyrazin. Seine Constitution ergibt sich aus der Bildung; bei dem völlig symmetrischen Bau des Pyrazinmoleküls lässt die Theorie nur ein einziges trimethylirtes Homologe voraussehen.

Das Trimethylpyrazin siedet ohne jegliche Zersetzung bei 171° — 172° (735 Mm.; Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sein spec. Gew. ist kleiner als das des Wassers; es wurde gefunden:

= 0,9958 bei 0° , bezogen auf Wasser von 4° ,
 = 0,9787 bei 18° , bezogen auf Wasser von 4° .

0,1476 Grm. gaben 30,2 Ccm. N bei 733,8 Mm. und $14,5^{\circ}$.

0,1714 Grm. (der Fraction 170° — 175°) gaben 0,4296 Grm. CO_2 und 0,1297 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	68,85	68,37 %
H	8,20	8,40 „
N	22,95	23,16 „
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,93 %

In seinen Salzen tritt das Trimethylpyrazin meist einsäurig auf wie seine Homologen, desgleichen in seinem Verhalten gegen Jodmethyl; nur Pikrinsäure gegenüber fungirt es, gleich dem nächst höheren Homologen, dem Tetramethylpyrazin, ausschliesslich als zweisäurige Base. Charakteristisch sind namentlich einige Doppelsalze, so in erster Linie das Goldsalz. Dieses, sowie auch das Platinsalz erleiden leicht

die bei den Pyrazinbasen oft erwähnte Modification, Umwandlung in salzsäurefreie Salze; besonders bei allen Goldsalzen findet diese Zersetzung sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das normale Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, scheidet sich aus einer salzsäuren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid zunächst in feinen Oeltröpfchen ab, welche jedoch bald sich umwandeln in derbe, blättrige oder prismatische Krystalle von goldgelber Farbe. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwierig löslich, kann ohne Zersetzung nur aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden; weit leichter löst es sich in Alkohol. Im wasserhaltigen Zustand schmilzt es schon auf dem Wasserbade, bei ca. 72° , wasserfrei erst bei 110° ohne Zersetzung und Gasentwicklung zu einem rothgelben Oel. Sein Krystallwasser verliert das Salz ziemlich rasch über Schwefelsäure im Exsiccator.

0,6673 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Exsiccator über H_2SO_4 in einem Tage 0,0212 Grm., d. i. 3,17 %, in fünf Tagen 0,0226 Grm., d. i. 3,38 %.

0,1613 Grm. lufttrocknes Salz hinterliessen bei directem Glühen 0,0664 Grm. met. Gold.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,75	3,38 %
Au	41,07	41,16 „

Dieses normale Salz geht beim Uebergiessen mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Erhitzen über in das

modificirte Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot AuCl_3$. Bei diesem Erhitzen schmilzt zunächst das normale Salz unter Wasser zu einem gelbrothen Oel, wandelt sich hierauf aber schnell um in ein schwer lösliches, lichtgelbes Produkt, welches aus schön ausgebildeten mikroskopischen Prismen von hellgelber Farbe besteht. In Wasser ist dieses salzsäurefreie Goldsalz nur sehr schwer löslich, leichter und ohne Zersetzung in Alkohol; aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich in prachtvoll ausgebildeten, glänzenden, prismatischen Krystallen ab. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt es bei 137° — 138° zu einem rothgelben Oel, welches bei wenig gesteigerter Temperatur dunkel wird und unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet.

0,1776 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0825 Grm. Gold.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
Au	46,33	46,45 %.

Platinsalze. Gleich anderen Pyrazinen bildet das Trimethylpyrazin Platinsalze verschiedener Zusammensetzung, welche unter ungünstigen Versuchsbedingungen vielfach gleichzeitig nebeneinander auftreten, was ihre Reindarstellung erschwert.

Das Salz, $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl \} PtCl_4$, wurde unter folgenden

Umständen erhalten: $\frac{1}{2}$ Grm. Base wurde in der Kälte versetzt mit 2 Grm. $PtCl_4$ in 20—25 Ccm. Wasser, dem 3 Ccm. verdünnte Salzsäure zugesetzt waren. Die klare Lösung schied beim Stehen über Schwefelsäure schöne, glänzende, tafelförmige Krystalle aus von goldgelber Farbe und wasserfrei.

0,2455 Grm. verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0794 Grm. met. Platin.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl \} PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,52	32,34 %.

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schied sich beim weiteren Eindunsten über Schwefelsäure das

normale Platinsalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus, in langen, rothgelben Nadeln, im ganzen Aussehen völlig verschieden von dem vorigen Salz. Es entsteht also in stärker saurer Lösung, enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, beim Liegen an der Luft rasch wieder aufgenommen wird. Dieses normale Salz löst sich sehr leicht in Alkohol und scheidet sich beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in schönen, gelbrothen Täfelchen ab. Wird behufs Lösung mit Alkohol erwärmt, so tritt theilweise Umwandlung in die Platinoverbindung ein. In Aether ist es unlöslich.

0,1573 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° — 105° 0,0118 Grm. und hinterliessen 0,0530 Grm. met. Platin.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,81	7,50 %
Pt	33,75	33,69 „.

Dieses normale Salz ist in Wasser leicht löslich, nicht allzuleicht veränderlich, kann auch aus reinem salzsäurefreiem Wasser und unter gelindem Erwärmen umkrystallisirt werden.

Beim Verdunsten dieser wässrigen Lösung im Exsiccator scheidet es sich in orangefarbenen Nadeln von gleicher Zusammensetzung wieder ab.

0,1644 Grm., lufttrocken, verloren bei 110° – 115° 0,0124 Grm. und hinterliessen 0,0555 Grm. Pt.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,81	7,54 %
Pt	33,75	33,75 „

Kocht man dagegen dieses normale Salz in wässriger Lösung, so findet bald die Abscheidung des

Platinosalzes, $C_7H_{10}N_2 \cdot PtCl_4$, statt in lichtgelben, mikroskopischen Nadelchen, welche in Wasser weit schwerer löslich sind als das normale Salz. Mehrstündiges Kochen erzeugt, wie die Platinbestimmung beweist, ein Gemisch dieser Verbindung mit dem Salz $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$. Ähnliches wurde beim Pyrazin und beim Methylpyrazin beobachtet, während beim 2, 5 - Dimethylpyrazin sowohl das normale Salz $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, wie das normale Salz $(C_6H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ übergeht in das der letzteren Formel entsprechende Platinosalz $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$.

Die Analyse ergab 40,54% Pt; $C_7H_{10}N_2 \cdot PtCl_4$ verlangt 42,43% Pt, $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$ nur 33,50% Pt.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot 5HgCl_2$, welches zur Isolirung und Reindarstellung der Base mit Vortheil benutzt werden kann, ist in reinem, wie auch in salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig löslich. Aus heissem salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt es in glänzenden, prismatischen Nadeln.

1. 0,3380 Grm. gaben 0,0705 Grm. CO_2 und 0,0296 Grm. H_2O .
2. 0,3821 Grm. gaben 0,0770 Grm. CO_2 und 0,0322 Grm. H_2O .
3. 0,3230 Grm. gaben 0,2532 Grm. HgS , entspr. 0,2183 Grm. Hg .

Berechnet für		Gefunden:		
$C_7H_{10}N_2 \cdot 5HgCl_2$:		1.	2.	3.
C	5,69	5,68	5,49 %	—
H	0,67	0,97	0,92 „	—
Hg	67,75	—	—	67,55 %.

Auch mit Silbernitrat verbindet sich das Trimethylpyrazin gleich den meisten anderen Pyrazinen; die glänzenden,

compacten Kryställchen sind in Wasser mässig schwer löslich. Eine Verbindung mit Kupfersulfat dagegen konnte nicht beobachtet werden.

Das Pikrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. 0,4 Grm. Base lieferten mit einer kalten, gesättigten Lösung von Pikrinsäure 1,08 Grm. Pikrat; berechnet 1,9 Grm. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in grossen, gestreiften und gezahnten Blättern aus, von glänzend gelber Farbe. Seine Löslichkeit in Alkohol entspricht ungefähr jener in Wasser. Die alkoholische Lösung scheidet das Salz in glänzenden prismatischen Nadeln aus, welche bei 138° — 139° ohne Zersetzung zu einem rothgelben Oel schmelzen.

0,1212 Grm. lieferten 0,0339 Grm. H_2O und 0,1733 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:		Gefunden:
C	39,31	39,02 %
H	2,75	3,05 „

Trimethylpyrazin-Jodmethylat, $C_7H_{10}N_2 \cdot CH_3J$. Gleich den übrigen Pyrazinen verbindet sich auch das Trimethylpyrazin mit nur 1 Mol. Jodmethyl. Die Vereinigung ist keine vollständige; neben überschüssigem Jodmethyl bleibt stets der Geruch nach der freien Base bestehen. Am vorthellhaftesten gewinnt man dieses Jodmethylat, wie überhaupt die Jodalkylate der Pyrazinbasen, wenn man das Gemisch der beiden Componenten sich selbst überlässt. Bald tritt Trübung ein, es beginnt die Ausscheidung von Krystallen, und nach einigen Tagen ist fast das Ganze zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Durch Erhitzen auf 100° wird hinsichtlich der quantitativen Ausbeute kaum ein günstigeres Resultat erzielt, die Qualität des Produktes aber jedenfalls verschlechtert. Weit träger als mit Jodmethyl vollzieht sich die Vereinigung mit Jodäthyl.

Das Jodmethylat krystallisirt aus absolutem Alkohol, dem besten Krystallisationsmittel, in schwach gelben, glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen oberhalb 220° anfangen zu sintern und bei 231° stürmisch sich zersetzen unter Zerfall in die flüchtigen Componenten; zurück bleibt nur wenig braunes Harz. In Wasser ist dieses Ammo-

niumjodid ungemein leicht löslich; seine wässrige Lösung hinterlässt es beim Verdunsten in langen, gelblichen Prismen. In Aether dagegen, sowie in Benzol ist es auch beim Kochen so gut wie unlöslich.

0,1700 Grm. verloren bei 105° nichts an Gewicht und lieferten 0,1500 Grm. AgJ, entsprechend 0,0811 Grm. J.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot CH_3J$:		Gefunden:
J	48,10	47,61 %.

Ein Perjodid scheidet sich auf Zusatz von Jod-jodkaliumlösung in braunrothen Oeltröpfchen ab, welche erst nach längerer Zeit allmählich fest werden, in tief dunkel gefärbte Kryställchen sich umwandelnd.

Auch die Verbindung mit Jodcadmium scheidet sich ölig ab.

Das Trimethylpyrazin-Chlormethylat wurde aus dem Jodmethylat erhalten auf die übliche Weise durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid. Dunstet man seine wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein und bringt den farblosen, dickflüssig gewordenen Rückstand über Schwefelsäure, so erstarrt er zu einer äusserst hygroskopischen, strahlig-krystallinen Masse, welche an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Es wurde daher in Form von Doppelsalzen zur Analyse gebracht.

Das Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, das schönste unter diesen Doppelsalzen, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in prächtigen, glänzenden, oft mehrere Centimeter langen, schmalen Blättchen ab, welche wasserfrei sind und bei 145° zu einem rothgelben Oel schmelzen, das rasch unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet. Alkohol löst das Salz schwer und erst beim Kochen.

0,1694 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—105° nur 0,0004 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0710 Grm. met. Gold.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$:		Gefunden:
Au	41,91	41,42 %.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot 6HgCl_2 + 2H_2O$, ist gleichfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Ab-

kühlen rasch aus in kleinen, lebhaft glänzenden, compacten Kryställchen von rhomboëdrischem Habitus, welche oberhalb 180° weich werden und bei 185° schmelzen.

0,2092 Grm. lufttrockne Substanz wurden beim Erhitzen auf 105° —110°, schliesslich auf 120°—130° matt und verloren 0,0046 Grm.

0,3694 Grm. lufttrocknes Salz lieferten 0,0720 Grm. CO₂ und 0,0310 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₀ N ₂ .CH ₃ Cl.6 HgCl ₂ + 2 H ₂ O:		Gefunden:
H ₂ O	1,96	2,19 %
C	5,34	5,33 „
H	0,72	0,94 „

Das Platinsalz scheint sich von dem Chlormethylate C₇H₁₀N₂.2 CH₃Cl abzuleiten, wenigstens weist das Resultat einer Platinbestimmung auf eine Zusammensetzung

0,1926 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0668 Grm. Pt.

Berechnet für C ₇ H ₁₀ N ₂ .2(CH ₃ Cl).PtCl ₄ :		Gefunden:
Pt	34,77	34,68 %.

In Wasser ist dieses Salz leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in schönen, glänzenden, wohl ausgebildeten Prismen ab, von der Farbe des Kaliumbichromats. Neben den rothen Krystallen dieses Salzes konnte noch ein goldgelbes Salz in feinen Nadelchen beobachtet werden, doch dieses nur in untergeordneter Menge.

Das Pikrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Trimethylpyrazin scheint diejenige Base C₇H₁₀N₂ zu sein, deren Auftreten in den Fuselölen von Morin¹⁾ beobachtet wurde. Ihr Siedep. 171°—172°, ihr spec. Gew. = 0,9826 bei 12°, sowie manche andere ihrer Eigenschaften stehen mit unseren Befunden am Trimethylpyrazin so gut im Einklang, dass die Identität der beiden Substanzen jedenfalls höchst wahrscheinlich ist. Auch das Bild, welches R. Wurtz²⁾ von der physiologischen Wirkung dieser Fuselbase Morin's entworfen hat, stimmt sehr zu demjenigen, welches sich bei Anwendung von Pyraziubasen bietet.

¹⁾ Compt. rend. 106, (1888), 360.

²⁾ Das. S. 363.

Tetramethylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$,

Dieses vollständig methylierte Pyrazin wurde zuerst aus Nitrosomethylaceton erhalten durch Reduction und von Gutknecht¹⁾ als „Dimethylketin“ bezeichnet, kurz darauf auch durch Treadwell²⁾ untersucht. Von ihnen wird bereits die „eminente Krystallisationstendenz“ hervorgehoben, werden die wesentlichsten Eigenschaften der Base festgestellt, so ihr Schmelzp. 87° — 88° , ihr Siedep. 189° , welche also nahe in Uebereinstimmung stehen mit den entsprechenden Constanten des analog gebauten symmetrischen Tetramethylbenzols. Später konnte seine Bildung noch beobachtet werden beim Erhitzen von β -Brom-, resp. Hydroxylävalinsäure mit Ammoniak³⁾, sowie bei der Reduction von Isonitrosolävalinsäure mit Zinnchlorür.⁴⁾

Den bereits ermittelten Eigenschaften der freien Base haben wir wenig neues hinzuzufügen. Die Krystallisationstendenz, wodurch diese Pyrazinbase sich besonders auszeichnet, tritt am auffallendsten in die Erscheinung bei ihrer Destillation mit Wasserdampf. Noch ehe die eigentliche Destillation beginnt, überzieht sich die Kühlerwandung mit langen, feinen, farblosen Nadeln des Hydrates und bei grösseren Quantitäten tritt leicht eine Verstopfung der Kühlröhre ein. Im Exsiccator wandelt sich dieses Hydrat allmählich um in harte, glasglänzende Krystalle der wasserfreien Base. Letztere krystallisirt besonders schön aus dem Gemisch mit dem flüssigen Trimethylpyrazin, wie solches beim Erhitzen von Dimethylpyrazinbrommethylat erhalten wird. Es scheiden sich grosse, diamantglänzende Krystalle aus, welche bei der krystallographischen Untersuchung durch Hrn. Dr. A. Fock-Berlin sich als reguläre Oktaëder erwiesen; der völligen Symmetrie des Moleküls entspricht demnach auch die Krystallform. In wasserfreiem Zustand erhält man übrigens die Base am leichtesten und ohne jegliche Verluste, wenn man ihre Lösung in Aether mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel verdunstet und den

¹⁾ Ber. 12, 2291 u. 13, 1116.²⁾ Das. 14, 1469.³⁾ Wolff, Ber. 20, 428.⁴⁾ K. Thal, das. 25, 1718.

Rückstand destillirt. Den Schmelzpunkt der wasserfreien Base fanden wir in Uebereinstimmung mit Wolff bei 86° , ihren Siedepunkt bei $189,5^{\circ}$ (760 Mm. B; Quecksilbersäule ganz im Dampf).

0,1451 Grm. der oktaëdrischen Krystalle lieferten 0,3758 Grm. CO_2 und 0,1200 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	70,58	70,64 %
H	8,82	9,16 „

Von den Salzen des Tetramethylpyrazins wurde das Platinsalz bereits von Gutknecht untersucht.

Charakteristischer noch als dieses erscheint das Goldsalz. Versetzt man eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid in der Kälte, so fällt sofort das

normale Goldsalz, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, in feinen Nadelchen aus. Beim Erhitzen geht dasselbe leicht und ohne jegliche Zersetzung in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, sehr spröden, goldfarbenen, prismatischen Nadeln wieder ab, welche oft eine Länge von mehreren Centimetern erreichen. 0,4 Grm. wasserfreie Base lieferten 1,03 Grm. dieses Goldsalzes; berechnet 1,45 Grm. Das Salz löst sich demnach leicht in heissem, schwer dagegen in kaltem, salzsäurehaltigem Wasser; leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol. Entwässert schmilzt das normale Goldsalz unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung bei 173° .

0,1811 Grm. verloren bei 4—5stündigem Trocknen bei 100° — 105° 0,0065 Grm. entsprechend 3,58% und hinterliessen bei directem Glühen 0,0728 Grm. Gold.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H_2O	3,64	3,58 %
Au	39,91	40,18 „

Bei Gegenwart von Salzsäure auch in der Hitze beständig, erleidet dieses normale Salz sofort oder nach ganz kurzer Zeit Dissociation beim Uebergiessen mit reinem Wasser. Die schönen, glänzenden Nadeln zerfallen und wandeln sich nach und nach schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen um in ein weit schwerer lösliches, lichtgelb gefärbtes, krystallinisches Produkt. Diese Umwandlung vollzieht sich unter Verlust von Salzsäure; der lichtgelbe Körper ist

das modificirte Goldsalz, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$, welches auch direct erhalten werden kann aus der wässrigen Lösung

der Base und Goldchlorid. Die feinen, lichtgelben Nadelchen schmelzen bei 158° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche sich nach wenigen Augenblicken unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Auch dieses Salz ist gleich dem normalen in Alkohol ohne Zersetzung und weit leichter löslich als in Wasser; es krystallisirt wasserfrei.

0,1559 Grm. verloren bei 105° nichts an Gewicht und hinterliessen beim directen Glühen 0,0700 Grm. Gold.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2 \cdot AuCl_3$:		Gefunden:
Au	44,81	44,90 %.

Das Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ enthält gleich dem Trimethylpyrazin-pikrat 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. der Base. Es löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser; aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich in langen, lebhaft glänzenden, prismatischen Nadeln aus. 0,4 Grm. Base lieferten 1,3 Grm. Pikrat; berechnet 1,7 Grm. Seine Löslichkeit in Alkohol ist der in Wasser ähnlich. Schmelzp. 191° — 192° .

1. 0,1104 Grm. lieferten 0,0346 Grm. H_2O und 0,1619 Grm. CO_2 .
2. 0,1171 Grm. (umkrystallisirt) lieferten 0,0354 Grm. H_2O und 0,1725 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_8H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	40,40	40,03	40,17 %
H	3,03	3,44	3,33 „.

Das Quecksilbersalz ist gleich allen Pyrazinquecksilbersalzen in reinem, wie in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und daher sehr geeignet zur Isolirung und Reinigung der Base. Aus seiner heissen, salzsäurehaltigen, wässrigen Lösung krystallisirt es in derben, spröden, glänzenden, prismatischen Nadeln, welche, gleich anderen Pyrazinquecksilbersalzen, keinen glatten Schmelzpunkt zeigen; sie zersetzen sich und schmelzen zwischen 155° — 165° . Nach dem Ergebniss zweier Elementaranalysen hat das Salz die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 \cdot 6HgCl_2$.

1. 0,4060 Grm. lieferten 0,0370 Grm. H_2O und 0,0755 Grm. CO_2 .
2. 0,3183 Grm. lieferten 0,0315 Grm. H_2O und 0,0611 Grm. CO_2 .

Berechnet für $C_8H_{12}N_2 \cdot 6HgCl_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	5,45	5,08	5,24 %
H	0,68	1,01	1,09 „.

Die Produkte der Hydrirung, das Trimethylpiperazin und das Tetramethylpiperazin, sollen zum Gegenstand einer späteren Mittheilung gemacht werden.