

Herrn stad. Shepard bin ich für seine eifrige Hilfe bei der Ausführung dieser Synthese zu Dank verpflichtet. Mit der Untersuchung des Aminoäthers und seiner Derivate bin ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Georg Meyer beschäftigt und hoffe, bald ausführlich über diesen Gegenstand berichten zu können.

547. Ludwig Knorr: Ueber die Synthese eines Piperazinderivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und über die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien.

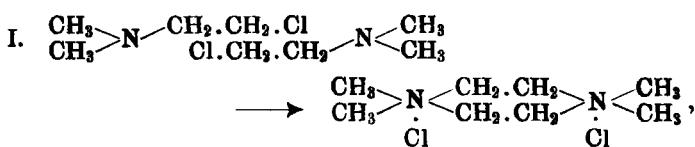
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

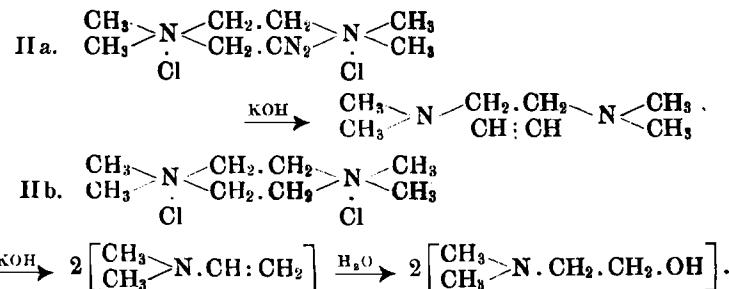
(Eingegangen am 12. August 1904.)

In der ersten der vier vorhergehenden Mittheilungen (S. 3494) ist angegeben worden, dass bei der Spaltung des Methylmorphimethins durch gasförmige Salzsäure als basische Spaltungsproducte Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin erhalten worden sind. Es konnte nachgewiesen werden, dass als primäres Spaltungsproduct Chloräthyldimethylamin gebildet wird, aus dem dann secundär beim Kochen der alkalischen Lösung die genannten Basen hervorgehen.

Die Entstehung von Aethanoldimethylamin aus Chloräthyldimethylamin bietet nichts Auffälliges, dagegen ist die Umwandlung des Chloräthyldimethylamins in Tetramethyläthylendiamin zunächst schwer verständlich. Ich war bemüht, die einzelnen Phasen dieser Verwandlung genauer zu verfolgen, um ein Verständniss für diese merkwürdige Reaction zu gewinnen. Es hat sich herausgestellt, dass das Chloräthyl-dimethylamin sowohl als solches wie in wässriger Lösung Polymerisation zu Dimethylpiperazin-Dichlormethylat erleidet, und dass dieses quaternäre Salz beim Kochen mit Alkalien in Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin zerfällt.

Die folgenden 3 Gleichungen geben ein klares Bild über die Umwandlungen, die sich beim Kochen des Chloräthyldimethylamins mit Natronlauge abspielen:





*Darstellung des Chloräthyl-dimethylamins.*

Zur Gewinnung von salzaurem Chloräthyl-dimethylamin geht man am besten von salzaurem Aethanol-dimethylamin aus. Dieses wird bequem als sehr reines Präparat erhalten, wenn man äquivalente Mengen Aethylenoxyd und Dimethylamin in verdünnter, wässriger Lösung in der Kälte zur Vereinigung bringt; die erhaltene Lösung abdestilliert, die zuerst übergehende dimethylaminhaltige Fraction verwirft<sup>1)</sup> und das folgende Destillat, welches ausschliesslich Aethanol-dimethylamin enthält, mit Salzsäure eindampft.

Durch Erhitzen des salzauren Aethanol-dimethylamins mit der 4—5-fachen Menge rauchender Salzsäure während 12 Stunden auf 170—180° und Eindampfen des Rohrinhaltes erhält man in guter Ausbeute das salzaure Chloräthyl-dimethylamin als hygroskopische Salzmasse. Das Salz wird zur völligen Reinigung zweckmässig aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so centimeterlange, schön ausgebildete Prismen, die bei 201° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0.4508 g Sbst.: 0.9113 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl} \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 49.24. Gef. Cl 49.98.

Das *Aurat* des Chloräthyl-dimethylamins krystallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in langen, derben Prismen, die unter vorhergehendem Sintern gegen 140° schmelzen.

0.3565 g Sbst.: 0.1563 g Au.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 44.07. Gef. Au 43.84.

*Umwandlung des Chloräthyl-dimethylamins beim Kochen mit Alkalien: Tetramethyl-äthylendiamin und Aethanol-dimethylamin.*

Nach den Erfahrungen, die von Gabriel<sup>2)</sup> und Marckwald<sup>3)</sup> beim Bromäthylamin und Chloräthylmethylamin gemacht worden sind,

<sup>1)</sup> Diese Dimethylamin- und Aethanol-dimethylamin-haltige Lösung kann bei weiteren Darstellungen des Aethanol-dimethylamins nach dieser Methode zum Verdünnen der käuflichen Dimethylaminlösung Verwendung finden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1049, 2664 [1888]; 28, 2929 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 3544 [1901].

erweisen sich derartige halogensubstituirte Amine als äusserst unbeständig. Wird z. B. das Bromäthylamin aus den Salzen in Freiheit gesetzt, so wird es rasch zum grössten Theil in bromwasserstoffsaures Aethylenimin verwandelt, und es konnte deshalb die bromhaltige Base von Gabriel nicht in freiem Zustand isolirt werden. Auch das Chloräthyldimethylamin ist in wässriger Lösung unbeständig und erleidet langsamer in der Kälte, sehr rasch in der Wärme eine Umwandlung, von der weiter unten die Rede sein wird. Wird eine verdünnte Lösung des salzauren Salzes mit Alkali versetzt und die Lösung gekocht, so verschwindet das Chloräthyldimethylamin in der alkalischen Lösung sehr rasch, und nur in den ersten Tropfen des Destillates lassen sich geringe Mengen dieser Base mit Hülfe des charakteristischen Goldsalzes nachweisen. Das nachfolgende Destillat ist ganz frei von der chlorhaltigen Base. Es enthält Tetramethyl-äthylen-diamin und Aethanol-dimethylamin. Die Menge dieser mit den Wasserdämpfen übergehenden Basen nimmt gegen das Ende der Destillation, wenn sich die alkalische Lösung concentrirt, ganz erheblich zu, was auf eine Zersetzung quaternärer Verbindungen hindeutet. Gleichzeitig entweicht ein Gas, das mit russender Flamme brennt und durch Ueberführung in das explosive Silbersalz leicht als Acetylen identificirt werden kann.

Die Verarbeitung des Destillates und die Trennung der beiden darin enthaltenen Basen geschah nach der Methode, die in der vorhergehenden Mittheilung „Ueber neue basische Spaltungsproducte des *Methylmorphimethins: Tetramethyl-äthylen-diamin und Dimethylamino-äthyläther*“ auf S. 3496 beschrieben worden ist.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei an dieser Stelle nur kurz auf jene Trennungsmethode verwiesen.

Es zeigte sich, dass beide Basen etwa in gleichen Mengen auftreten. Das Aethanol-dimethylamin wurde in Form des bekannten *Aurats* vom Schmp. 197° zur Analyse gebracht.

0.1575 g Sbst.: 0.0725 g Au.

$C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 45.92. Gef. Au 46.06.

Das Tetramethyläthylen-diamin wurde in Form des in Wasser sehr schwer löslichen *Pikrats* identificirt. Dasselbe fällt schon in der Kochhitze beim Vermischen wässriger Lösungen des Componenten in hellgelben Nadeln aus, die sich unter vorhergehender starker Schwärzung bei ca. 252° stürmisch zersetzen.

0.2886 g Sbst.: 0.4038 g  $CO_2$ , 0.1051 g  $H_2O$ . — 0.1879 g Sbst.: 30.4 ccm N (90°, 746 mm).

$C_8H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 37.63, H 3.83, N 19.48.  
Gef. » 38.16, » 4.05, » 19.10.

Charakteristisch ist auch das von Freund<sup>1)</sup> bereits beschriebene *Platinsalz* der Base, das in gelbrothen, schimmernden Blättchen kry-stallisiert, die sich bei ca. 250° unter vorhergehender Schwärzung stürmisch zersetzen. Das Salz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.7245 g Sbst.: 0.2695 g Pt.

$C_8H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 37.06. Gef. Pt 37.20.

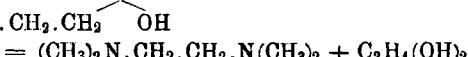
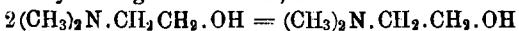
*Tetramethyl-äthyldiamin.*

Das Tetramethyläthyldiamin ist bis jetzt nur in Form von Salzen erhalten worden. Freund<sup>1)</sup> hat die Base durch Einwirkung von Kalilauge auf Thebaïnmethyljodid<sup>2)</sup> und synthetisch<sup>3)</sup> aus Aethylenbromid und Dimethylamin dargestellt. Er beschreibt das Hydrochlorat, Chlorplatinat und Chloraurat der Base. Die Base selbst hat er nicht isolirt. Nach der soeben beschriebenen Methode lassen sich die Salze des Tetramethyläthyldiamins aus dem salzauren Chloräthyldimethylamin verhältnissmässig leicht gewinnen, sodass die bis jetzt noch unbekannte freie Base ohne Schwierigkeit dargestellt werden konnte. Als Ausgangsmaterial diente das salzaure Salz, das aus concentrirter, wässriger Lösung durch Alkohol ausgefällt und dadurch von salzaurem Aethanoldimethylamin völlig befreit worden war.

Die concentrirte wässrige Lösung des Salzes wurde im Destillirkolben mit starker Kalilauge versetzt und das abgeschiedene, überaus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1357 [1897].

<sup>2)</sup> Die auffällige Bildung des Tetramethyläthyldiamins aus Thebaïnjod-methylat erklärt Freund (loc. cit.) durch die Annahme, dass primär Aetha-noldimethylamin gebildet werde, aus dem dann nach der Gleichung



das Tetramethyläthyldiamin als secundäres Product entstehe. Nach dieser Hypothese Freund's würden zwei Moleküle Aethanoldimethylamin zu einer quaternären Verbindung zusammentreten, eine Annahme, die ich nicht accep-tieren möchte, weil sie die Anlagerung eines Alkohols an ein tertiaräres Amin unter Bildung einer quaternären Ammoniumbase voraussetzt, eine Reaction, für die analoge Beispiele nicht bekannt sind.

<sup>3)</sup> Bei der Gewinnung des Tetramethyläthyldiamins aus Dimethylamin und Aethylenbromid benutzte Freund (loc. cit.) zur Trennung der Base von der ausserdem (wohl als Hauptproduct) gebildeten quaternären Verbindung, dem Dimethylpiperazindibrommethyle, die Destillation mit Kalilauge. Diese Trennungsmethode ist nicht einwandsfrei, da, wie im Folgenden näher be-schrieben werden soll, die quaternären Salze des Piperazins beim Kochen mit Alkalien unter Abscheidung von Tetramethyläthyldiamin zerfallen.

flüchtige Oel in einen vorgelegten Tropftrichter übergetrieben. Es wurde so eine sehr concentrirte wässrige Lösung der Base erhalten, aus der sich diese durch Auflösen von festem Aetzkali sehr leicht wieder als Oel abscheiden liess. Nachdem dieses über Kali und schliesslich durch länger andauerndes Kochen über Baryt bei Rückfluss sorgfältig getrocknet worden war, siedete es bei 120—122° und 745 mm Druck.

0.1594 g Sbst.: 32.4 ccm N (7°, 745 mm).

$C_6H_{10}N_2$ . Ber. N 24.14. Gef. N 24.18.

Um einen Einblick in den Reactionsverlauf bei der Umwandlung des Chloräthyldimethylamins durch Alkali zu gewinnen, war ich zunächst bemüht, das Chloräthyldimethylamin trotz seiner zu erwartenden Unbeständigkeit als freie Base zu isoliren und seine primären Umwandlungsproducte zu fassen.

*Abscheidung des Chloräthyl-dimethylamins aus dem Hydrochlorat.*

Auf Zusatz von starker, kalter Kalilauge zur concentrirten wässrigen Lösung des salzauren Salzes schied sich die Base als klares Oel auf der Lauge ab. Die Oelschicht wurde in wenig Aether aufgenommen und durch festes Aetzkali nur flüchtig getrocknet, da eine Trübung der Aetherlösung während des Trocknens die beginnende Zersetzung anzeigen und eine längere Einwirkung des Trockenmittels deshalb nicht ratsam erschien. Nach dem Filtriren der Aetherlösung und Abtreiben des Aethers siedete die Base als klares Oel bei 109—110° und 750 mm Druck über. Da die Base nicht völlig getrocknet worden war, lieferten zwei Stickstoffbestimmungen nur ungefähr stimmende Zahlen.

0.2321 g Sbst.: 24.5 ccm N (7°, 753 mm). — 0.1684 g Sbst.: 17.6 ccm N (15°, 750 mm).

$C_6H_{10}NCl$ . Ber. N 13.09. Gef. N 11.85, 12.05.

Ich sah daher von weiteren Analysen ab und begnügte mich damit, die Base durch Titration mit  $1/10\text{-}n$ . Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator und durch die Analyse des Goldsalzes als Chloräthyldimethylamin zu charakterisiren.

Eine 0.239 g Base enthaltende, frisch bereitete, wässrige Lösung verbrauchte 22 ccm  $1/10\text{-}n$ . Salzsäure, während sich für Chloräthyldimethylamin 22.3 ccm berechnen.

Das aus dem Oel bereitete *Aurat* krystallisierte in den charakteristischen centimeterlangen Nadeln, die gegen 140° schmelzen.

0.4186 g Sbst.: 0.1844 g Au.

$C_6H_{10}NCl \cdot H\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 44.07. Gef. Au 44.05.

*Umwandlung des Chloräthyl-dimethylamins in ein neutrales  
quaternäres Salz.*

Das ölige Chloräthyldimethylamin erleidet beim Aufbewahren eine Veränderung. Das Oel trübt sich bereits nach einigen Stunden und verwandelt sich sehr langsam in eine harte, weisse Salzmasse. Das Salz löst sich mit neutraler Reaction in Wasser und besitzt die Eigenschaften einer quaternären Verbindung.

Die gleiche Umwandlung in ein quaternäres, neutral reagirendes Salz erleidet das Chloräthyldimethylamin auch in wässriger Lösung. Diese Umwandlung vollzieht sich in der Lösung schneller als bei der freien Base.

2.39 g der destillirten Base wurden in 50 ccm Wasser gelöst; sofort entnommene 5 ccm erforderten zur Neutralisation die für Chloräthyldimethylamin berechnete Menge (d. i. 22 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Salzsäure; siehe oben!). Nach zweistündigem Stehen der Lösung verlangten 5 ccm nur noch 4 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Salzsäure; nach 15 Stunden war die Lösung neutral.

Die neutrale Lösung hinterlässt eingedampft ein nicht hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches, in Alkohol fast unlösliches Salz, das demnach aus sehr concentrirter wässriger Lösung durch absoluten Alkohol fast völlig ausgefällt werden kann. Das Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chloräthyldimethylamin.

0.1656 g Sbst.: 0.2222 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl}$ . Ber. Cl. 32.90. Gef. Cl 33.16.

Mit Goldchlorid-, Platinchlorid- und Pikrinsäure-Lösung liefert das Salz äusserst schwer lösliche, undeutlich krystallinische Niederschläge. Analyse des *Aurats*:

0.2970 g Sbst.: 0.1419 g Au.

$[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}.\text{AuCl}_4]_2$ . Ber. Au 47.98. Gef. Au 47.78.

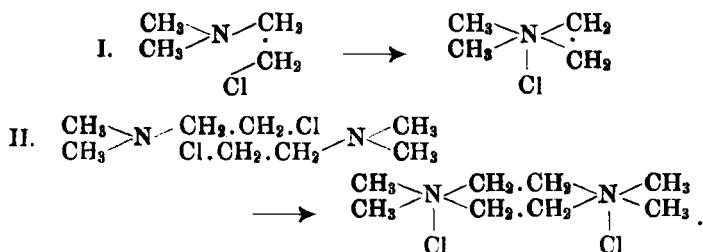
Die Eigenschaften dieser Salze bestätigen die an sich wahrscheinliche Annahme, dass das neutrale Umwandlungsproduct des Chloräthyldimethylamins ein quaternäres Salz ist. Da diese Base die Eigenschaften der Amine und Halogenalkyle in sich vereinigt, ist eine solche intermolekulare Addition ja leicht verständlich. Von den Versuchen zur Aufklärung der Constitution dieser quaternären Verbindung wird im nächsten Abschnitt die Rede sein. Beim Kochen derselben mit Kali- oder Natron-Lauge gewinnt man die gleichen Zersetzungspoducte, die, wie oben näher ausgeführt wurde, beim Kochen von Chloräthyldimethylamin mit Alkalien entstehen, nämlich Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin. Diese drei Produkte entstehen also nicht primär aus Chloräthyldimethylamin, sondern secundär aus dem quaternären Umwandlungsproduct dieser Base.

Kocht man das quaternäre Salz mit verdünnter Lauge, so gehen zunächst nur sehr geringe Mengen der genannten Base über. Kocht man dagegen mit concentrirter Lauge, so tritt starkes Aufschäumen ein, indem Acetylen in reichlicher Menge entwickelt wird, und es destilliren Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin zu etwa gleichen Theilen über.

Die beiden Basen wurden in der bereits beschriebenen Weise getrennt und durch Darstellung der ebenfalls bereits oben beschriebenen, charakteristischen Salze identifiziert.

*Constitution des quaternären Umwandlungsproductes des Chloräthyl-dimethylamins.*

Da das Chloräthyldimethylamin gleichzeitig tertiäre Base und Halogenalkyl ist, so hat seine Umwandlung in ein quaternäres Salz nichts Auffälliges. Diese Umwandlung kann in zweierlei Weise zu stande kommen. Durch intramolekulare Addition kann unter Bildung eines Dreiringes das Chloromethylat des Aethylenmethylimins entstehen (Gleichung I), oder es kann sich durch intermolekulare Addition aus 2 Molekülen der chlorhaltigen Base das Dichlormethylat des *N*-Dimethylpiperazins bilden (Gleichung II).



Die Erfahrungen, welche von Gabriel, sowie von Marckwald bei  $\beta$ -halogensubstituirten Aminen gemacht worden sind, scheinen zunächst für die erste Auffassung, d. i. die Bildung eines quaternären Salzes des Aethylenmethylimins, zu sprechen.

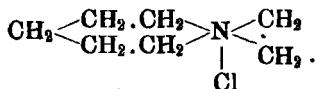
Gabriel<sup>1)</sup> erhielt aus bromwasserstoffsaurem Bromäthylamin mit Kalilauge als Hauptproduct Aethylenimin neben einer zweiten, viel schwerer flüchtigen, nicht näher untersuchten Base, der er auf Grund verschiedener Pikratanalysen die Formel  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  zuschreibt.

Marckwald und Frobenius<sup>2)</sup> erhielten in gleicher Weise aus Chloräthylmethylamin das Aethylenmethyliamin neben einer polymeren Base  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ , deren Natur unaufgeklärt geblieben ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1053, 2665 [1888]; 28, 2929 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3544 [1901].

Aus dem *N*-Chloräthylpiperidin erhielten dieselben Autoren<sup>1)</sup> ein quaternäres Salz, das sie als Aethylenpiperidiniumchlorid ansprachen.



Andererseits erhielten Gabriel und Stelzner<sup>2)</sup> aus Bromäthylbenzylamin mit Alkali neben Aethylenbenzylimin das Dibenzylpiperazin.

Gegen die Auffassung des quaternären Salzes aus Chloräthyl-dimethylamin als Aethylenmethyliiminchloromethylat spricht die That-sache, dass, abgesehen von dem soeben citirten Aethylenpiperidinium-chlorid, dessen Constitution keineswegs sichergestellt ist, quaternäre Abkömmlinge des Aethylenimins nicht erhalten werden konnten.

Aethylenimin und Aethylenmethyliimin geben bei der Einwirkung von Jodmethyl bekanntlich nicht das Jodmethylat des Aethylenmethylimins, sondern unter Aufspaltung des Dreiringes Jodäthyltrimethylammoniumjodid<sup>3)</sup>.

Auch die Bildung des Tetramethyläthylendiamins beim Kochen der quaternären Verbindung mit starker Natronlauge lässt sich nicht ungezwungen deuten, wenn man dieses als Aethyleniminderivat auf-fasst, während die Entstehung dieser Diaminbase neben Acetylen aus einer quaternären Piperazinverbindung leicht verständlich ist. (cf. S. 3508, Gleichung IIa).

Um eine Entscheidung zu treffen, habe ich das *N*-Dimethylpiperazin-dichlormethylat dargestellt und mit dem Umwandlungsproducte des Chloräthyl-dimethylamins verglichen.

Beide Verbindungen zeigen vollkommene Uebereinstimmung. Um vollkommen sicher zu gehen, habe ich weiterhin das quaternäre Salz aus Chloräthyl-dimethylamin der trocknen Destillation unterworfen, wobei es in Chlormethyl und eine Base zerfiel, die mit *N*-Dimethylpiperazin verglichen wurde. Beide Basen sieden bei 131—132°, sind also identisch. Sie sind auch identisch mit der oben erwähnten, von Marckwald und Frobenius bei der Behandlung des Chloräthyl-methylamins mit Kalilauge erhaltenen »polymeren Base C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>«, für die der Sdp. 128—130° angegeben wird.

Marckwald und Frobenius schreiben zwar ausdrücklich, ihre Base »sei nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin«. Sie sind aber offenbar irre geführt worden durch eine Angabe von Schmidt und Wichmann<sup>4)</sup>, dass das *N*-Dimethylpiperazin bei 153—158°

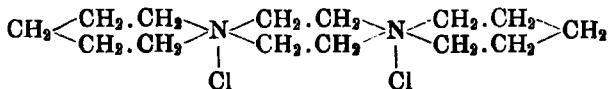
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3544 [1901]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2384 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2931 [1895]; 34, 3553 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3247 [1891].

siedet. Diese Angabe ist aus der Literatur zu streichen, denn wie oben bereits erwähnt, siedet das aus Piperazin synthetisch gewonnene Dimethylpiperazin bei 131—132°.

Diese Ergebnisse machen es überaus wahrscheinlich, dass auch die von Gabriell<sup>1)</sup> mehrfach beobachtete, als Nebenprodukt neben Aethylenimin auftretende Base, die von Gabriel bis jetzt nur in Form des Pikrats analysirt worden ist, nicht die von ihm vermutete Formel  $C_4H_9N_2O$  besitzt, sondern Piperazin ist, und dass das von Marckwald und Frobenius<sup>2)</sup> beschriebene Umlagerungsproduct des *N*-Chloräthylpiperidins nicht Aethylenpiperidiniumchlorid, sondern das quaternäre Piperazinderivat der Formel



darstellt. Es wäre sehr dankenswerth, wenn die HH. Gabriel und Marckwald durch eine nähere Untersuchung ihrer genannten Verbindungen in diesem Punkte völlige Sicherheit schaffen würden.

#### *Darstellung des Dimethyl-piperazin-dichlormethylats.*

Piperazin wurde in bekannter Weise durch Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist in das *N*-Dimethylpiperazindijodmethyleat verwandelt, das von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> bereits dargestellt worden ist. Die Verbindung ist wenig charakteristisch, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 300° unter theilweiser Verkohlung in Jodmethyl und Dimethylpiperazin.

0.3110 g Sbst.: 19.3 ccm N (14°, 752 mm). — 0.1110 g Sbst.: 0.1301 g AgJ.

$C_8H_{20}N_2J_2$ . Ber. N 7.04, J 63.76.  
Gef. » 7.22, » 63.33.

Das Jodmethyleat wurde in wässriger Lösung mit Silberoxyd entjodet und die Ammoniumbase durch Eindampfen mit Salzsäure in das Dichlormethylat verwandelt.

Die gleiche Verbindung wurde auch durch Erhitzen äquivalenter Mengen Tetramethyläthylendiamin und Aethylenchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Beide Chlormethylate gleichen dem Umwandlungsproducte des Chloräthyldimethylamins vollkommen.

Alle drei Präparate sind spielend in Wasser löslich und werden aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol ausgefällt. Die heissen, wässrigen Lösungen lassen auf Zusatz von heißer Gold-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1049, 2664 [1888]; 28, 2929 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3544 [1901]. <sup>3)</sup> Beilstein, I, 1154.

chloridlösung krystallinische Aurate fallen, die unter dem Mikroskop gleiches Aussehen zeigen und bei ca. 270° gleichzeitig zu verkohlen beginnen. Die drei Chlormethylate bleiben beim Erhitzen bis 300° unverändert und zerfallen bei noch höherer Temperatur glatt in Chlormethyl- und *N*-Dimethyl-Piperazin. Beim Kochen mit starker Natronlauge erleiden die drei Präparate in gleicher Weise Zersetzung. Die Zerlegung des aus Piperazin dargestellten quaternären Salzes in Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin wird im folgenden Abschnitte beschrieben werden.

Da die quaternären Derivate des Piperazins keine Schmelzpunkte zeigen und somit eine Identificirung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen schwierig ist, so hielt ich es nicht für überflüssig, die dem Umlagerungsproducte des Chloräthyldimethylamins zu Grunde liegende Base mit synthetischem Dimethylpiperazin zu vergleichen.

*N*-Dimethyl-piperazin, dargestellt aus dem Umlagerungsproduct des Chloräthyl-dimethylamins.

7½ g des durch Umlagerung des Chloräthyldimethylamins in wässriger Lösung gewonnenen quaternären Salzes wurden nach scharfem Entwässern der trocknen Destillation unterworfen. Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, recht glatt in Chlormethyl und eine flüssige Base, die bei wiederholter Destillation constant bei 131—132° und 752 mm Druck (F. g. i. D.) übergeht. Es wurden 3.6 g der gereinigten Base erhalten, während sich für *N*-Dimethyl-piperazin 4.0 g berechnen.

Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie besitzt einen eigenthümlichen, starken, etwas an Piperidin erinnernden Geruch. Ihre wässrige Lösung reducirt Kaliumpermanganat schon in der Kälte momentan. In starker Salzsäure gelöst, liefert sie auf Zusatz von Ferrocyanikaliumlösung ein weisses, krystallinisches *Ferrocyanid*, das beim Verdünnen mit Wasser in Lösung geht. Analyse des Dimethylpiperazins:

0.1723 g Sbst.: 0.4010 g CO<sub>2</sub>, 0.1890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1250 g Sbst.: 26.8 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.10, H 12.36, N 24.56.  
Gef. » 63.47, » 12.20, » 24.35.

Das *Chloroplatinat* der Base krystallisiert aus siedender, wässriger Lösung in feinen, orangefarbenen Nadelchen, die sich von ungefähr 270° ab unter Gasentwickelung und Schwärzung zersetzen.

0.2840 g Sbst.: 0.1070 g Pt.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 37.20. Gef. Pt 37.67.

Das *Chloraurat* fällt schon in der Siedehitze in sehr charakteristischen, goldgelben, flimmernden Blättchen aus, die sich gegen 220° unter Zersetzung schwärzen.

0.1956 g Sbst.: 0.0977 g Au.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2H\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 49.67. Gef. Au 49.90.

Das *Pikrat* fällt auch aus sehr verdünnter, wässriger Lösung sofort als gelber, krystallinischer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag aus.

Es zersetzt sich langsam unter Schwärzung von etwa 280° ab.

0.1817 g Sbst.: 31.5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 19.58. Gef. N 19.69.

#### Darstellung von *N*-Dimethyl-piperazin aus Piperazin.

Das *N*-Dimethylpiperazin ist von Ladenburg<sup>1)</sup>, sowie von Schmidt und Wichmann<sup>2)</sup> dargestellt worden.

Ladenburg<sup>1)</sup> beschrieb das Hydrochlorat, Chlorplatinat und Jod-cadmiumsalz der Base, dagegen enthält seine Abhandlung keine näheren Angaben über die Base selbst.

Schmidt und Wichmann<sup>2)</sup> erhielten die Base durch Destillation ihres salzauren Salzes über festem Alkalihydrat. Sie fanden den Siedepunkt zu 153—158°.

Ich stellte das Dimethylpiperazin durch Methylierung des Piperazins mit methylschwefelsaurem Kalium in wässriger Lösung nach Ladenburg's Vorschrift dar. Die Base wurde aus dem Hydrochlorat durch Kalilauge abgeschieden und über festem Aetzkali und Baryumoxyd getrocknet. Sie siedet constant bei 131—132° und 750 mm Druck (F. g. i. D.).

0.0936 g Sbst.: 0.2170 g  $CO_2$ , 0.1078 g  $H_2O$ . — 0.0756 g Sbst.: 16.8 ccm N (21°, 748 mm).

$C_6H_{14}N_2$ . Ber. C 63.10, H 12.36, N 24.56.

Gef. » 63.22, » 12.80, » 24.89.

Das *N*-Dimethylpiperazin gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen der oben beschriebenen, aus Chloräthyldimethylamin herstammenden Base. Zum Vergleichen wurden weiter das Chlorplatinat, Chloraurat und Pikrat dargestellt, die ebenfalls mit den oben beschriebenen Salzen völlige Uebereinstimmung zeigen.

#### Analyse des Chlorplatinats:

0.2375 g Sbst.: 0.0890 g Pt.

$C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 37.20. Gef. Pt 37.47.

#### Analyse des Chloraurats:

0.2295 g Sbst.: 0.1145 g Au.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2H\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 49.67. Gef. Au 49.88.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2401 [1891]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3247 [1891].

## Analyse des Pikrats:

0.3287 g Sbst.: 55.0 ccm N (19°, 748 mm).

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 19.58. Gef. N 19.22.

Die oben erwähnte, von Marekwald und Frobenius aus Chloräthylmethylamin erhaltene Base  $C_6H_{14}N_2$  ist von mir nicht zum Vergleich dargestellt worden. Doch stellen es die Angaben der genannten Autoren wohl ausser Zweifel, dass ihre Base ebenfalls mit dem N-Dimethylpiperazin identisch ist.

Auffällig ist nur der für das Chloroplatinat angegebene Zersetzungspunkt 163°. Das Platinsalz des N-Dimethylpiperazins zersetzt sich, wie erwähnt, von ca. 270° ab. Ich vermuthe, dass die Schmelzpunktsangabe bei Marekwald und Frobenius durch einen Druckfehler (163° statt 263°) entstellt ist.

*Ueber die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins beim Kochen mit starker Natronlauge.*

Die Identität des aus Chloräthylmethylamin durch Polymerisation hervorgegangenen quaternären Salzes mit Dimethylpiperazindichlormethylat wurde weiterhin auch dadurch bestätigt, dass beim Kochen der quaternären Piperazinsalze mit Alkalien die gleichen Zersetzungspprodukte, nämlich Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanol-dimethylamin, erhalten werden konnten, wie aus dem Chloräthylmethylamin bezw. seinem Polymerisationsprodukte.

Es sei hier ein mit dem Dimethylpiperazindijodmethylestetra- genauer ausgeführter Versuch beschrieben.

Eine Lösung von 4 g Dimethylpiperazindijodmethylestetra- (1/100 Mol.) und 20 g Aetzkali in 200 ccm Wasser wurde der Destillation unterworfen. Anfangs gingen nur geringe Mengen der Basen über, sodass je 5 ccm des Destillats nur etwa 1 ccm 1/10-n. Salzsäure zur Neutralisation verbrauchten. Allmählich stieg der Gehalt des Destillats an Basen; aber erst, nachdem die Lauge etwa 33-procentig geworden war, wurde die Zersetzung der quaternären Verbindung so lebhaft, dass die Acetylenentwicklung deutlich sichtbar wurde und reichliche Mengen der flüchtigen Basen übergingen. Es erwies sich als zweckmäßig, von nun ab die Lauge durch zeitweiliges Verdünnen ungefähr 33-procentig zu erhalten.

Das so gewonnene Destillat erforderte zur Neutralisation nahezu die von der Theorie verlangte Menge (d. i. 20 ccm) normale Salzsäure. Die Trennung der flüchtigen Basen erfolgte in der früher beschriebenen Weise. Es ergab sich, dass, ebenso wie bei den früheren Versuchen, etwa gleiche Mengen Tetramethyläthylendiamin und Aethanol-dimethylamin erhalten wurden. Die beiden Basen wurden in Form ihrer charakteristischen Salze zur Analyse gebracht.

*Tetramethyl-äthylendiamin-pikrat: Zersetzungspunkt 255°.*

0.1517 g Sbst.: 25.3 ccm N (18°, 756 mm).

$C_6H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 19.48. Gef. N 19.13.

*Aethanol-dimethylamin-aurat:* Schmp. 1970.

0.2145 g Sbst.: 0.1000 g Au.

$C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 45.92. Gef. Au 46.62.

Die nähere Untersuchung des Chloräthyldimethylamins hat, wie gezeigt worden ist, eine Reihe von Methoden kennen gelehrt<sup>1)</sup>, die es ermöglichen:

1. aus *tertiären Hydraminen zu quaternären Piperazinsalzen und von diesen weiterhin zu tertiären Piperazinen zu gelangen*,

2. *tertiäre Abkömmlinge des Aethylendiamins aus tertiären Hydraminen oder aus dem Piperazin zu gewinnen*.

Ich möchte mir vorbehalten, diese Methoden noch weiter auszubilden und auch auf andere, mehrere Stickstoffatome enthaltende Ringsysteme anzuwenden. Man darf z. B. erwarten, dass sich der von Howard und Marckwald<sup>2)</sup> dargestellte 8-Ring  $NH < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > NH$  in ähnlicher Weise wie das Piperazin unter Gewinnung von tertiären  $\beta$ -Diaminen aufspalten lassen wird. Hr. Dr. Hörlein ist im hiesigen Laboratorium mit dieser Untersuchung beschäftigt. Auch die Zersetzung der quaternären Salze des Pyrazols und Glyoxalins durch Alkalien wird zur Zeit in meinem Laboratorium studirt.

Die Jodmethylate der tertiären Pyrazole lassen sich ebenso leicht wie die quaternären Piperazinsalze durch Alkalien zerlegen. Man erhält bei dieser Aufspaltung unsymmetrische secundäre Hydrazine, die auf diesem Wege wahrscheinlich leichter als nach den bisher bekannten Methoden zu gewinnen sein werden, neben primären Spaltungsproducten, welche Hydrazone dieser secundären Hydrazine mit ungesättigten Aldehyden bzw. Ketonen zu sein scheinen.

Den HH. Dr. H. Fecht und Dr. H. Hörlein sage ich für ihre thatkräftige und werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse dieser Mittheilung werfen Licht auf einige Beobachtungen, welche vor längerer Zeit von Brühl und Ladenburg gemacht worden sind.

Brühl beobachtete gelegentlich einer Arbeit: »Ueber einige Derivate des Piperidins« (diese Berichte 4, 738 [1871]) bei der Destillation des »Diäthen-dipiperidyldiammoniumhydroxyds« das Auftreten des »Aethendipiperidyldamins«.

Ladenburg (diese Berichte 15, 1149 [1882]) erhielt bei der Destillation von »Piperpropylalkinjodür« mit concentrirter Kalilauge »Propylendipiperidin« und durch Destillation der aus »Triäethylalkinjodür« erhaltenen Ammoniumbase das »Aenthentetraäthyldiamin«.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2038 [1899].