

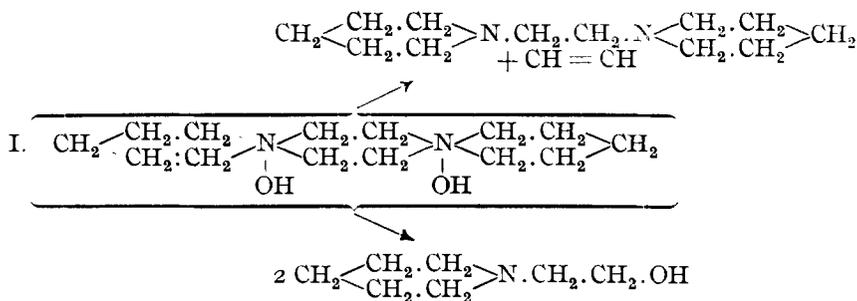
analog der Pfeifferschen Darstellungsmethode für Quecksilberdiphenyl⁴⁾ mittels der Grignardschen Reaktion aus Quecksilberbromid und Alkylmagnesiumbromid, und zwar bereits vor 7 Jahren. Die Präparate wurden nach der Benutzung in Einschmelzflaschen aus weißem Glase, die unter Eiskühlung zugeschmolzen wurden, in zerstreutem Licht aufbewahrt und als Demonstrationobjekte benutzt. Das Quecksilberdiäthyl schied sehr bald graues, metallisches Quecksilber ab, das sich zu einem Tropfen vereinte, der im Laufe der Jahre immer größer wurde. Als eine der Flaschen kürzlich geöffnet wurde, entwichen unter Druck Gase. Ganz anders verhielt sich die Methylverbindung, die keine Spur Quecksilber abschied. Von zwei nebeneinander aufbewahrten Kahlbaumschen Präparaten, die mindestens ebenso alt waren, enthielt ebenfalls die Äthylverbindung Quecksilber, die Methylverbindung nicht. Die höhermolekularen Quecksilberdialkyle sind noch unbeständiger. Die Ausnahmestellung des Quecksilberdimethyls ist besonders deshalb interessant, weil auch das Cadmiumdimethyl ganz wesentlich haltbarer ist als alle anderen Cadmiumalkyle. Die Unbeständigkeit der höhermolekularen Quecksilberdialkyle ist in neuerer Zeit auch von Marvel⁵⁾ beobachtet worden, der ebenfalls die Pfeiffersche Reaktion für die Darstellung seiner Präparate benutzte.

160. Julius v. Braun, Otto Goll und Friedrich Zobel: Die relative Festigkeit cyclischer Basen, X.: Der Piperazin-Ring¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. März 1926.)

Vor rund 20 Jahren stellten Knorr, Hörlein und Roth²⁾ fest, daß beim Zerfall des tricyclischen Produktes I Dipiperidino-äthan, *N*-β-Oxyäthyl-piperidin und Acetylen gebildet werden, d. h. daß von der Spaltung nicht die Piperidin-Ringe, sondern der mit ihnen verbundene Piperazin-Ring betroffen wird. Auch die kürzlich³⁾ von uns durch-



geführte Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid II erlaubte, ein durch Spaltung des Piperazin-Ringes zustande kommendes Produkt, das *N*-β-Aminoäthyl-piperidin, C₅H₁₀N·CH₂·CH₂·NH₂, zu fassen; von dem

4) B. 37, 1126 [1904].

5) C. S. Marvel und Gould, Am. 44, 153; C. 1922, III 486; C. S. Marvel und H. O. Calvery, Am. 45, 820; C. 1923, III 20.

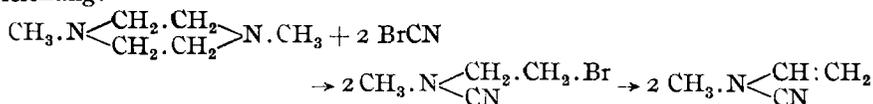
1) IX. Abhandlung: B. 56, 1570 [1923].

2) B. 38, 3136 [1905]. 3) A. 445, 247 [1925].

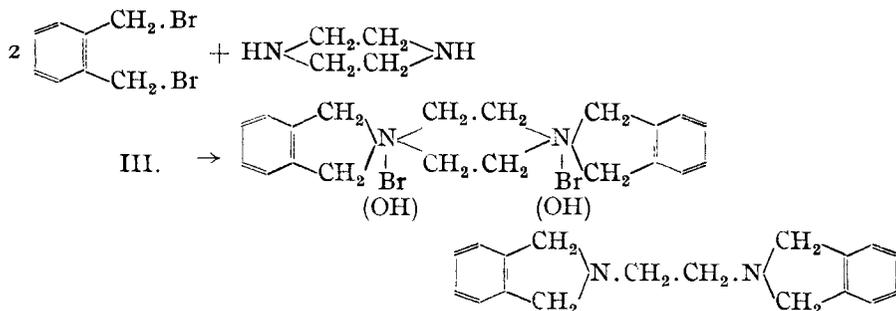
Knorr, Hörlein und Roth zu dem Resultat, daß der Piperazin-Ring dem Piperidin-Ring in seiner Festigkeit nachsteht.

Einen schwächeren Bau als der Piperidin-Ring besitzen — in der Reihenfolge der abnehmenden Festigkeit geordnet — der Pyrrolidin-, der Dihydroisoindol-, der Morpholin- und der Tetrahydroisochinolin-Ring, wenn man ihr Verhalten bei der Hofmannschen Aufspaltung vergleicht und der Pyrrolidin-, Dihydroindol-, Dihydroisoindol-, Morpholin- und Tetrahydroisochinolin-Ring, wenn man die Reaktion mit Bromcyan zum Maßstab nimmt; dabei sei bemerkt, daß die drei zuletzt genannten Ringsysteme bezüglich ihres Verhaltens gegen Bromcyan noch keine weitere Differenzierung untereinander zugelassen haben⁴⁾.

Um in dieser Festigkeitsreihe auch dem Piperazin-Ring einen bestimmten Platz zuzuweisen, haben wir zunächst das Verhalten des *N,N'*-Dimethyl-piperazins gegen Bromcyan untersucht; wir stellten dabei fest, daß die Methylgruppen auch nicht spurenweise abgesprengt und durch Cyan ersetzt werden, sondern daß die Reaktion ausschließlich nach der Gleichung:



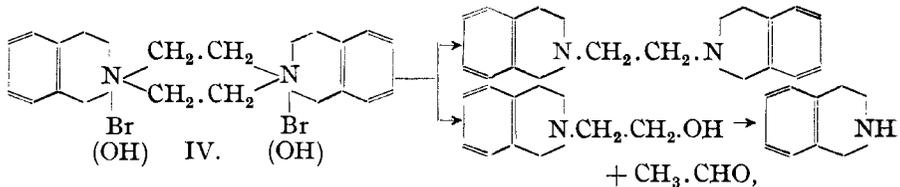
verläuft: das Vinyl-methyl-cyanamid konnten wir als solches, das gebromte Aufspaltungsprodukt dagegen nur als Produkt der Anlagerung an die Ausgangs-Base fassen. Nachdem somit erwiesen war, daß der Piperazin-Ring in seinem Verhalten gegen Bromcyan sich den drei am lockersten gebauten stickstoff-haltigen Ringsystemen anschließt und Ähnliches nach den bisherigen Erfahrungen auch für sein Verhalten beim Hofmannschen Abbau zu erwarten war, übersprangen wir bei Anwendung der letzteren Methode den Vergleich mit dem Pyrrolidin-Komplex und wandten uns direkt dem Dihydroisoindol-Ring zu. Er erwies sich als der fester gebaute; denn als wir in dem aus *o*-Xylylenbromid und Piperazin dargestellten diquartären Bromid III das Halogen durch Hydroxyl ersetzten und vorsichtig die thermische Spaltung durchführten, konnten wir als einziges Reaktionsprodukt das α , β -Bis-*N*-dihydroisoindyl-äthan fassen:



Wir übersprangen daraufhin wiederum den auf den Dihydroisoindol-Ring folgenden Morpholin-Ring und wandten uns dem Vergleich mit dem Endglied der Reihe, dem Tetrahydroisochinolin zu. Aus Tetrahydro-

⁴⁾ vergl. die Zusammenstellung B. 52, 2000 [1919].

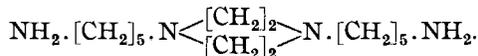
isochinolin und Äthylenbromid konnten wir das α, β -Di-*N*-tetrahydroisochinolyll-äthan, daraus weiter mit Äthylenbromid das diquartäre Bromid IV gewinnen, und bei vorsichtig geleiteter thermischer Spaltung des dem Bromid entsprechenden Hydroxyds ließen sich lediglich das soeben erwähnte Äthan-Derivat, ferner *N*- β -Oxyäthyl-tetrahydroisochinolin und — neben Acetaldehyd — Tetrahydro-isochinolin selber fassen:



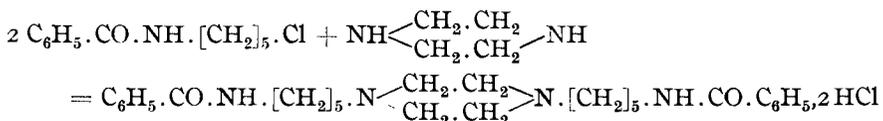
so daß der lockere Bau des Piperazins klar zutage trat. Und als wir endlich das Bromid IV der Einwirkung von konz. Ammoniak — analog den kürzlich⁵⁾ beschriebenen Versuchen — unterwarfen, konnten wir ganz im Einklang mit diesem Ergebnis dasselbe Äthan-Derivat und ein Gemisch von Tetrahydro-isochinolin und *N*- β -Aminoäthyl-tetrahydroisochinolin isolieren. Es folgt also daraus das theoretisch bemerkenswerte Resultat, daß der Piperazin-Ring ein außerordentlich lockeres Gefüge besitzt und in der Festigkeit seines Baues hinter allen bisher untersuchten, oben zusammengestellten Ringsystemen zurückbleibt: der Ersatz des zu NH paraständigen CH_2 -Gliedes im Piperidin durch ein zweites NH schwächt den Zusammenhang der Ringkette überraschenderweise noch bedeutend mehr, als der Ersatz durch Sauerstoff.

Beschreibung der Versuche.

N, N'-Di- ϵ -aminoamyl-piperazin,



Das Di- ϵ -aminoamyl-piperazin kann durch Verseifung der zugehörigen Dibenzoylverbindung gewonnen werden, die man recht bequem aus Piperazin und *N*- ϵ -Chloramyl-benzamid darstellen kann. Wenn man die Komponenten — das Piperazin kann in der krystallwasser-haltigen Form verwendet werden — im Verhältnis von 1 Mol. : 2 Mol. vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man bald eine homogene Masse, die sich nach einiger Zeit in einen zähen, braunen Schmelzfluß verwandelt. Man läßt zur Sicherheit einen Tag auf dem Wasserbade stehen, löst in heißer verd. Salzsäure, filtriert nach Zusatz von Tierkohle von geringen, unlöslichen Bestandteilen und läßt das Filtrat erkalten, wobei sich das, nach der Gleichung:



gebildete Chlorhydrat als ein sehr schnell zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrendes, gelbliches Öl mit 90% Ausbeute abscheidet.

⁵⁾ A. 445, 247 [1925].

Das Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich und wird durch einmaliges Umkrystallisieren rein gewonnen. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, die unter Aufschäumen bei 130° abgegeben werden; das trockne Salz schmilzt bei 239°. 0.1147 g Sbst.: 0.0128 g H₂O. — C₂₈H₄₂O₂N₄Cl₂, 4 H₂O. Ber. H₂O 11.82. Gef. H₂O 11.40. 0.0854 g Sbst. (trocken): 0.0446 g AgCl. — C₂₈H₄₂O₂N₄Cl₂. Ber. Cl 13.28. Gef. Cl 12.92.

Die freie Base scheidet sich aus der warmen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak als ein bald erstarrendes Öl ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 150°.

0.0962 g Sbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₈H₄₀O₂N₄. Ber. C 72.36, H 8.69, N 12.06. Gef. C 71.91, H 9.00, N 11.7.

Mit konz. Salzsäure bei 120° erhält man aus der Dibenzoylverbindung die Diaminobase, die nach dem Aufnehmen in Äther und gutem Trocknen unter 11 mm unzersetzt bei 210—212° als ziemlich dickes, fast farbloses Öl siedet, beim Abkühlen schnell zu einer farblosen, bei 36—37° schmelzenden Krystallmasse erstarrt, sich leicht in Äther und Alkohol, auch in Wasser löst und aus der Luft rapide Kohlendioxyd und Feuchtigkeit anzieht.

Wir haben sie infolgedessen in Form ihres in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Chlorhydrates analysiert, das sich bei 262° zersetzt.

0.0994 g Sbst.: 0.1521 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₄H₂₆N₄Cl₄. Ber. C 41.78, H 9.03. Gef. C 41.80, H 9.52.

Das Pikrat ist in Alkohol schwer, in heißem Wasser leicht löslich und kommt daraus beim Erkalten in glänzenden Blättchen vom Schmp. 157° heraus.

Das Di-ε-aminoamyl-piperazin stellt eine recht beständige Verbindung dar; es läßt sich insbesondere — was für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit ist — mit Wasser, mit verdünntem und auch mit konzentriertem Ammoniak viele Stunden im Rohr auf 120—130° erwärmen, ohne eine merkbare Veränderung zu erfahren.

N-[β-(β'-Aminoäthyl-amino)-äthyl]-piperidin,
C₅H₁₀ > N.[CH₂]₂.NH.[CH₂]₂.NH₂.

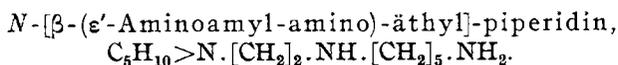
N-β-Aminoäthyl-piperidin, das bisher aus N-β-Bromäthyl-phthalimid durch Kondensation mit Piperidin und Verseifung dargestellt wurde⁶⁾, läßt sich in größeren Mengen bequemer aus dem sehr leicht zugänglichen Piperidino-acetonitril, C₅H₁₀>N.CH₂.CN, durch Natrium-Alkohol-Reduktion gewinnen. Die Ausbeute beträgt fast 80%. Wenn man es (2 Mol.) mit Bromäthyl-phthalimid (1 Mol.) vermischt, so verflüssigt sich die Masse sehr bald unter Selbsterwärmung und löst sich nach weiterem 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade klar in Salzsäure. Die nach Vertreiben des Aminoäthyl-piperidins aus der alkalisch gemachten Lösung zurückbleibende basische Phthalimidoverbindung ist dickkölig und liefert wenig krystallisationsfreudige Derivate. Verseift man sie bei 140° im Rohr mit Salzsäure, so erhält man das in der Überschrift genannte Triamin als farbloses Öl von ammoniakalischem Geruch, das sich leicht in Wasser löst, Kohlensäure aus der Luft anzieht und die Dichte (d_4^{18}) 0.940 besitzt.

0.1444 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.1604 g H₂O.

C₉H₂₁N₃. Ber. C 63.09, H 12.36. Gef. C 63.00, H 12.43

⁶⁾ Gabriel, B. 24, 1121 [1881].

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben, glänzenden Prismen, schmilzt bei 165° und enthält 2 Mol. Pikrinsäure (C₂₁H₂₇O₁₄N₉, ber. N 20.03, gef. N 20.1), das Chlorhydrat ist spielend leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und schmilzt bei 202°.



Mit *N*- ϵ -Chloramyl-benzamid setzt sich *N*- β -Aminoäthyl-piperidin zu einem gleichfalls dicköligem Produkt um, von dessen Derivaten nur das Pikrat (Schmp. 197°) dank seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol rein und gut krystallisiert erhalten werden konnte. Das benzoylfreie Verseifungsprodukt siedet unter 11 mm bei 169—170°, ist farblos, im Gegensatz zum vorhin beschriebenen niederen Homologen dicker und fast geruchlos, in Wasser jedoch leicht löslich und ebenso leicht Kohlensäure anziehend.

0.1000 g Sbst.: 0.2682 g CO₂, 0.1238 g H₂O.

C₁₂H₂₇N₃. Ber. C 67.53, H 12.76. Gef. C 67.1, H 12.73.

Sein Pikrat ist ölig; das leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche Chlorhydrat krystallisiert recht gut und schmilzt bei 215°; der durch Vereinigung mit Phenylsenfölen entstehende Di-phenylsulfoharnstoff ist in Äther schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 122°.

Gegen wäßriges Ammoniak sind beide Triamine genau so resistent, wie das Di-aminoamyl-piperazin.

Piperazin-dipiperidiniumbromid und Ammoniak.

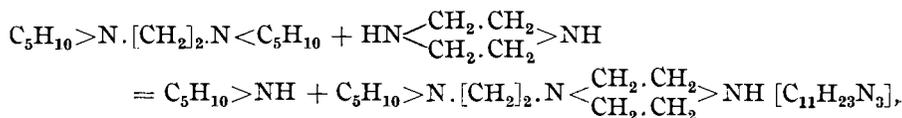
Bei einer sorgfältigen Wiederholung der früher beschriebenen Versuche kamen wir bezüglich der Roh-Ausbeute und des Siedepunktes des aus dem Bromid bei 12-stdg. Erwärmen auf 120° mit Ammoniak entstehenden Basen-Gemenges zu den bereits a. a. O. mitgeteilten Ergebnissen: etwa ein Drittel siedet bis 165° und besteht aus Piperidin und Piperazin, ein Drittel von 165° bis über 200° und stellt im wesentlichen β -Aminoäthyl-piperidin dar, ein Drittel endlich verflüchtigt sich im Vakuum (11 mm) von etwa 100° bis 215° (Hauptmenge unter 200°). Eine noch so sorgfältige fraktionierte Destillation führte uns bei dieser letzteren Fraktion nicht zur Absonderung von chemisch einheitlichen Individuen; als wir aber den von 110° bis gegen 150° (hauptsächlich von 125—140°) siedenden Teil abtrennten und stark abkühlten, konnten wir aus ihm in geringer Menge einen krystallisierten Bestandteil (A) vom Schmp. 61—63° abtrennen, und das davon abgesaugte Öl ließ eine Zerlegung durch die Pikrate zu: Das in ätherischer Lösung ausfallende Roh-Pikrat vom Schmp. 160—180° hinterläßt beim Auskochen mit Wasser als Hauptbestandteil ein darin äußerst schwer lösliches Salz, das den Schmp. 223° und die Zusammensetzung des Pikrats des α, β -Dipiperidino-äthans, C₅H₁₀>N·[CH₂]₂·N<C₅H₁₀, besitzt; die daraus freigemachte Base war flüssig, siedete unter 11 mm bei 128° und wurde weiter mit dem Dipiperidino-äthan durch das Platinsalz vom Zers.-Pkt. 256° (ber. Pt 32.2, gef. Pt 31.9), das Goldsalz vom Zers.-Pkt. 205° und endlich das in Alkohol schwer lösliche Jodmethylat vom Schmp. 269° (ber. J 52.86, gef. J 53.00) identifiziert. Der in heißem Wasser lösliche Teil des Pikrat-Gemenges stellt nach dem Erkalten, Absaugen und nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser derbe, gelbe Spieße vom Schmp. 182° dar und liefert nach dem Zerlegen mit Alkali eine einheitlich bei 140° (11 mm) siedende, beim Erkalten fest werdende und dann bei 32—34° schmelzende Base von der Zusammensetzung C₁₁H₂₃N₃.

0.1136 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 21 ccm N (21°, 754 mm).

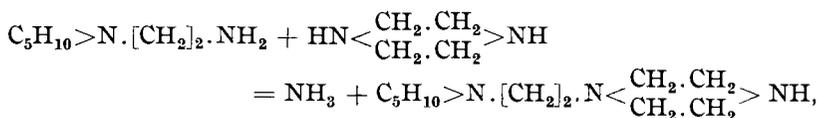
C₁₁H₂₃N₃. Ber. C 66.94, H 11.76, N 21.31. Gef. C 66.51, H 11.90, N 21.90.

0.0230 g Sbst. in 0.2398 g Campher: Δt = 20.5°. Ber. Mol.-Gew. 197. Gef. Mol.-Gew. 187.

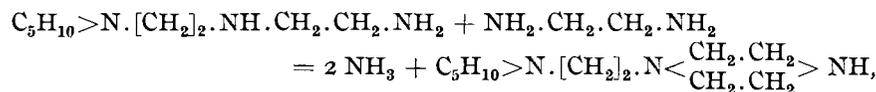
Dieselbe Zusammensetzung zeigt auch — trotz etwas höherem Schmelzpunkt — die feste Base B, so daß wir sie vielleicht als identisch ansehen können, ohne freilich, daß es uns zurzeit möglich wäre, uns eindeutig über ihre Konstitution und Entstehung zu äußern. Am nächstliegenden — in Anbetracht ihrer Zusammensetzung — wäre wohl anzunehmen, daß in ihr *N*-β-Piperidinoäthyl-piperazin vorliegt, dessen Bildung aus Dipiperidinoäthan durch Verdrängung eines Piperidin-Komplexes durch Piperazin:



oder aus Aminoäthyl-piperidin und Piperazin:



oder endlich aus [(Aminoäthyl-amino)-äthyl]-piperidin und Äthylendiamin:



denkbar wäre. Indessen war es uns nicht möglich, eine dieser Reaktionen zu verwirklichen, ebenso wie es uns nicht möglich war, in dem über 150° siedenden Teil des Basen-Gemenges — insbesondere in den zuletzt übergehenden Fraktionen — auch nur spurenweise das durch seine Benzoylverbindung und sein schwerlösliches Chlorhydrat so leicht zu charakterisierende und, wie oben betont, sehr beständige Di-aminoäthyl-piperazin nachzuweisen. Und da der Siedepunkt der isomeren Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10}>\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N} < \begin{array}{c} [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2 \\ [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} >$ wie aus der auf Seite 937 gegebenen Zusammenstellung hervorgeht, über 230° liegen sollte, da ferner bei ihrer Zersplitterung — falls diese überhaupt eintritt — im Sinne früherer Beobachtungen⁷⁾ eine der Basen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, die ihrerseits vollkommen beständig sind, und die wir nicht haben nachweisen können, sich bilden mußte, so kann man mit großer Sicherheit den Schluß ziehen, daß Produkte der primären Aufspaltung des Piperidin-Ringes bei der Ammoniak-Reaktion nicht auftreten. Diejenigen zwischen 150° und 215° siedenden basischen Verbindungen, die wir noch nicht haben rein fassen und charakterisieren können, bilden sich offenbar aus den Produkten der primären Öffnung des Piperazin-Ringes im Augenblick ihrer Entstehung durch weitergehende, noch nicht klargelegte Umformungen.

⁷⁾ A. 445, 247 [1925].

Piperazin-bis-dihydroisoindoliumbromid (III).

Wenn man *o*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2.Br)_2$, (2 Mol.), in wenig Chloroform gelöst, mit einer heißen, konz., alkoholischen Lösung von Piperazin (1.5–2 Mol.) versetzt, so findet eine schnelle, von weiterer Wärmeentwicklung begleitete Umsetzung statt, und das Ganze erstarrt zu einer festen Masse. Man setzt noch Alkohol zu, filtriert heiß, wäscht mit etwas warmem Alkohol nach und erhält in einer Menge, die ungefähr gleich ist der Hälfte des angewandten Xylylenbromids, eine schwer, aber restlos in Wasser lösliche Krystallmasse, die aus dem in der Überschrift genannten Bromid und bromwasserstoffsaurem Piperazin in annähernd äquimolekularem Verhältnis besteht. Eine Änderung des Mengenverhältnisses des angewandten Piperazins und Bromids beeinflußt das Resultat nur wenig. Um daraus das Bromid III zu isolieren, braucht man bloß in Wasser heiß zu lösen, Ammoniak in geringem Überschuß zuzusetzen und langsam erkalten zu lassen. Das quartäre Salz scheidet sich dann schön ausgebildet und ziemlich vollständig ab.

0.1544 g Sbst.: 8.6 ccm N (19.5°, 751 mm). — 0.0958 g Sbst.: 4.21 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃ (nach Baubigny-Chavanne).

$C_{20}H_{24}N_2Br_2$. Ber. N 6.19, Br 35.3. Gef. N 6.49, Br 35.1.

Es schmilzt bis 300° nicht und ist in Alkohol außerordentlich schwer löslich. Setzt man es mit Silberoxyd um und versucht, die eingedampfte Hydroxydlösung zu destillieren, so treten auch im guten Vakuum störende, komplizierte Zersetzungserscheinungen unter Verharzung auf. Man kommt aber glatt zum Ziel, wenn man die Hydroxydlösung auf dem Wasserbad stark konzentriert und dann unter Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Während ganz schwacher Acetaldehyd-Geruch auftritt, scheidet sich ein beim Erkalten schnell erstarrendes Öl ab; filtriert man und setzt das Erhitzen fort, so findet von neuem Abscheidung statt, und man kann so allmählich das ganze quartäre Hydroxyd spalten. Das Spaltungsprodukt wird auf Ton abgepreßt, in verd. Säure gelöst, mit Tierkohle gereinigt und mit Ammoniak gefällt. Es scheidet sich sofort rein und scharf (bei 122°) schmelzend ab und erweist sich als α, β -Bis-dihydroisoindyl-äthans.

0.1492 g Sbst.: 0.4432 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber. C 81.8, H 7.48, N 10.6. Gef. C 81.4, H 7.65, N 11.0.

Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 267 (nach Rast).

Piperazin-bis-tetrahydroisochinoliniumbromid (IV).

Das kürzlich⁸⁾ von uns dargestellte *H o m o - o - x y l y l e n b r o m i d*, $Br.CH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.Br$, ist leider so schwer zugänglich, daß wir, statt es gleich dem Xylylenbromid zur Synthese des in der Überschrift genannten Bromids zu verwenden, vorgezogen haben, dessen Synthese in zwei Etappen mit Hilfe des Äthylenbromids durchzuführen. Erwärmt man Tetrahydroisochinolin (4 Mol.) mit Äthylenbromid (1 Mol.), so verdichtet sich die Masse allmählich und erstarrt nach 4 Stdn. ziemlich restlos zu einem Krystallbrei. Man löst warm in verd. Salzsäure, läßt erkalten, saugt das sehr schwer lösliche Salz des Di-tetrahydroisochinolyl-äthans ab, versetzt in einer Flasche mit wäßriger Natronlauge und ziemlich viel Äther und schüttelt längere Zeit,

⁸⁾ B. 56, 2142 [1923].

bis die Salzteile verschwunden sind. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt sofort die reine Base in fast theoretischer Ausbeute.

0.0845 g Sbst.: 7.15 ccm N (21.5°, 768 mm).

$C_{20}H_{24}N_2$. Ber. N 9.7. Gef. N 9.83.

Die Verbindung schmilzt bei 97°, löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und bildet, wie schon erwähnt, ein in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat (ber. Cl 19.43, gef. Cl 19.24) und ein noch schwerer lösliches Bromhydrat (ber. Br. 35.28, gef. Br 34.98). Beim Erwärmen mit Äthylenbromid auf dem Wasserbade wandelt sich die Base allmählich in eine feste Masse um. Wenn man nach 12 Stdn. mit Äther zerreibt, erhält man mit etwa 70% Ausbeute das in Wasser auch ziemlich schwer lösliche diquartäre Bromid IV, das durch einmaliges Umkrystallisieren gereinigt wird.

0.1512 g Sbst.: 6.27 ccm n_{10}^20 -AgNO₃.

$C_{22}H_{28}N_2Br_2$. Ber. Br 33.33. Gef. Br 33.18.

Die Spaltung des dem Bromid entsprechenden Hydroxyds muß auch vorsichtig in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise durchgeführt werden. Unter viel stärkerem Auftreten von Acetaldehyd-Geruch bildet sich ein Öl, das man in Äther aufnimmt, trocknet und destilliert. Unter 14 mm geht um 100° eine kleine Menge Tetrahydro-isochinolin über, das wir durch sein bei 195° schmelzendes Pikrat charakterisieren konnten, bei 170—180° in etwas größerer Menge ein dickes, bald erstarrendes Öl (A), und die Hauptmenge bleibt im Destillierkolben zurück und kann nach dem Zerreiben mit wenig Äther als Di-tetrahydroisochinolyl-äthan diagnostiert werden. A schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 25—30° und stellt nur wenig verunreinigtes *N*-β-Oxyäthyl-tetrahydroisochinolin dar.

0.2097 g Sbst.: 0.5812 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

$C_{11}H_{16}ON$. Ber. C 74.7, H 8.48. Gef. C 75.5, H 8.40.

Ganz entsprechend verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf IV, was einen weiteren willkommenen Beweis dafür liefert, daß bei cyclischen *N*-Spiranverbindungen der Hydroxyd-Zerfall und die Spaltung mit Ammoniak die gleiche Richtung einschlagen⁹⁾. Wenn man das Bromid mehrere Stunden mit konz. Ammoniak (6-fache Menge) auf 120—130° im Rohr erhitzt, so scheidet sich ein beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrendes Öl ab, das nach dem Waschen mit wenig Äther als Hauptbestandteil das Di-tetrahydroisochinolyl-äthan hinterläßt. Der Waschäther und der ätherische Auszug der mit starkem Alkali versetzten ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten in geringer Menge eine unscharf zwischen 110° und 140° siedende basische Flüssigkeit, deren Zusammensetzung (gef. C 77.0, H 9.1, N 12.4) auf ein Gemisch von Tetrahydro-isochinolin (ber. C 81.4, H 8.3, N 10.3) und β-Aminoäthyl-tetrahydroisochinolin (ber. C 75.0, H 9.12, N 15.9) hinweist.

N, N'-Dimethyl-piperazin und Bromcyan.

Wenn man Dimethyl-piperazin, das mit Bromcyan sehr energisch reagiert, unter guter Kühlung in kleinen Portionen mit CNBr versetzt — es tritt dabei alsbald die Bildung einer festen Masse ein —, dann einige Stunden bei Zimmer-temperatur stehen läßt und schließlich eine Viertelstunde auf dem Wasserbad

⁹⁾ vergl. die bisherigen Beobachtungen darüber in der mehrfach zitierten Arbeit A. 445, 247 [1925].

erwärmt, so erweist sich die Hauptmenge als äther-unlöslich. Man zerreibt mit Äther, saugt ab und erhält so eine farblose Krystallmasse, die sich schwer in Alkohol löst und als Gemisch von bromwasserstoffsauerm Piperazin (ber. C 25.71, H 7.14, N 10.0, Br 57.14) und dem Produkt der Anlagerung von Bromäthyl-methyl-cyanamid an das Dimethyl-piperazin ($C_6H_{14}N_2 + 2CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br = C_{14}H_{28}N_6Br_2$, ber. C 38.18, H 6.36, N 19.10, Br 36.36) erweist (gef. C 33.8, H 6.8, N 16.0, Br 42.0), wobei das quartäre Bromid der Menge nach überwiegt. Nur ein Teil des primär durch Ringsprengung gebildeten Bromäthyl-methyl-cyanamids entgeht der Anlagerung an die Ausgangs-Base, spaltet intramolekular Bromwasserstoff ab und kommt als Methyl-vinyl-cyanamid, $CH_3 \cdot N(CN) \cdot CH : CH_2$, zum Vorschein: wenn man die vom Salz abfiltrierte ätherische Lösung von Äther befreit, dann den öligen Rückstand zur Entfernung des noch enthaltenen Bromcyans mehrere Male mit Äther übergießt und den Äther abdestilliert, schließlich, um eine kleine brom-haltige Verunreinigung zu entfernen, etwas Trimethylamin zusetzt, einen Tag stehen läßt, mit Äther verdünnt, von einem gebildeten kleinen Niederschlag filtriert und den Äther-Inhalt fraktioniert, so verflüssigt er sich unter 13 mm restlos bei $77-80^0$ als farblose Flüssigkeit, die bei der Abkühlung zu einer harten, bei $28-29^0$ schmelzenden Krystallmasse erstarrt und vollkommen frei von dem Dicyan-piperazin¹⁰⁾ (Schmp. 168^0) ist.

0.0856 g Sbst.: 0.1826 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1416 g Sbst.: 42.04 ccm N (21^0 , 765 mm).

$C_4H_8N_2$. Ber. C 58.49, H 7.30, N 34.3. Gef. C 58.20, H 7.03, N 34.7.

Das Vinyl-methyl-cyanamid entfärbt momentan Kaliumpermanganat, verschluckt in Schwefelkohlenstoff-Lösung scharf 2 Atome Brom und scheint zur Polymerisation gar keine Neigung zu haben, unterscheidet sich darin also sehr charakteristisch von den zwei bis jetzt bekannten Vinylbasen: dem *N*-Methyl-*N*-vinyl-anilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH : CH_2$ ¹¹⁾, und dem Dimethyl-vinyl-amin (CH_3)₂ $N \cdot CH : CH_2$ ¹²⁾. Da die Homologen des Dimethyl-piperazins sich dem Bromcyan gegenüber genau so wie das Dimethyl-piperazin verhalten müssen, so darf man hoffen, daß es ohne besondere Mühe gelingen wird, auf diesem Wege eine längere Reihe von Verbindungen $R \cdot N(CN) \cdot CH : CH_2$ darzustellen und mit ihrer Hilfe das Verhalten des mit dem nichtbasischen Stickstoff verbundenen Vinyl-Komplexes genau zu charakterisieren.

¹⁰⁾ C. 1910, I 1532.

¹¹⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 52, 2261 [1919].

¹²⁾ K. H. Meyer und H. Hopff, B. 54, 2274 [1921].