

269. Eug. Lellmann und C. Schleich:
Ueber *p*-Diamidodiphenylpiperazin und die Bildung von Farbstoffen aus demselben.

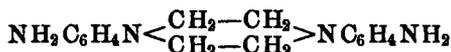
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im vorigen Jahre haben Lellmann und Geller¹⁾ mitgetheilt, dass das *p*-Amidophenylpiperidin



bei der Farbstoffbildung sich in jeder Beziehung dem *p*-Amidodimethylanilin analog verhalte, und es ergab sich hieraus, dass die Einführung des zweiwerthigen ringförmigen Restes C_5H_{10} für die beiden Methylgruppen die Reactionsfähigkeit nicht merklich beeinträchtigt. Durch diese Beobachtungen angeregt, haben wir ein Paradiamin, welches man sich durch nochmalige Einführung der Gruppe $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ für CH_2 in das Amidophenylpiperidin entstanden denken könnte, nämlich das *p*-Diamidodiphenylpiperazin:



auf seine Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, untersucht.

Diese Base wurde schon von Morley²⁾ beschrieben; wir haben indessen die Darstellungsweise erheblich verbessert und theilen unsere Beobachtungen hierüber nachstehend mit. Da das Verfahren älterer Autoren, nämlich Anilin und Aethylenbromid zu erhitzen, wegen der reichlichen Bildung von Diphenyläthylendiamin nur sehr unbefriedigende Ausbeuten an Diphenylpiperazin liefert, so suchten und fanden wir in dem Zusatz von Alkali ein Mittel, das Resultat wesentlich zu verbessern.

Erwärmt man 100 g Anilin mit ebenso viel Aethylenbromid gelinde im Wasserbade, so erfolgt bald eine lebhafte Reaction, welche das Erstarren des Gefässinhaltes zur Folge hat. Zu dem Gemisch fügten wir sodann 110 g Aethylenbromid und liessen hierauf, während der mit Rückfluss versehene Kolben sich in einem auf 130—140° erhitzten Lothar Meyer'schen Luftbade befand, allmählich soviel höchst concentrirte Kalilauge zutropfen, dass das Alkali zur Bindung sämmtlichen Broms ausreichte. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der organische Theil des Kolbeninhalts fest. Das durch Waschen mit Wasser vom Bromkalium getrennte Reactionsproduct wurde behufs

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2287.

²⁾ Diese Berichte XII, 1793.

Entfernung des überschüssigen Aethylenbromids im Dampfstromedestillirt, hierauf unter Alkohol zerrieben, abfiltrirt und 1—2 mal mit heissem Alkohol ausgewaschen, um geringe Beimengungen der secundären Base zu entfernen. Auch das Auswaschen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser hat gute Dienste geleistet. Wir erhielten auf diese Weise in mehreren Operationen je 90—100 g reines Diphenylpiperazin aus 100 g Anilin.

Die Nitrosirung haben wir im Grossen und Ganzen wie Morley ausgeführt, nur arbeiteten wir in etwas concentrirteren und auf 4—5° abgekühlten Lösungen. Die Reindarstellung des Dinitrosodiphenylpiperazins gelingt nur mit Verlust von ziemlich viel Material und Zeit, ist indessen behufs Gewinnung des Diamidodiphenylpiperazins auch nicht erforderlich. Wir haben daher das Rohproduct sogleich mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme behandelt, nach erfolgter Reduction durch Wasserzusatz und 24 stündiges Stehenlassen die den Nitrosokörper stets begleitenden theerigen Substanzen abgeschieden, aus der klar gewordenen Flüssigkeit in üblicher Weise das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Chlorhydrat der Diamidobasis durch Concentration gewonnen. Dieses krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen von der Formel $C_{16}H_{20}N_4(HCl)_4 + 4H_2O$. Der Wassergehalt lässt sich direct nicht bestimmen, da neben Wasser auch Salzsäure entweicht, eine Bestimmung der letzteren stellte die Zusammensetzung des Salzes indessen hinlänglich fest:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{16}H_{20}N_4(HCl)_4 + 4H_2O$		
HCl	30.01	30.37 pCt.

Dieses Chlorhydrat diente uns zum Studium einiger Farbenreactionen, die nach Analogie der beim *p*-Amidodimethylanilin beobachteten als ziemlich wahrscheinlich vorausgesagt werden konnten, wenn man bedenkt, dass das *p*-Diamidodiphenylpiperazin als aus zwei Molekülen Amidodimethylanilin durch Austritt von vier Wasserstoffatomen aus den Methylgruppen und Vereinigung der Reste entstanden aufgefasst werden kann. So haben wir durch Oxydation des Chlorhydrats neben zwei Molekülen Phenol oder Naphtol mit Eisenchlorid blaue Farbstoffe aus der Indophenolgruppe gewonnen; die Substanzen, deren genaueres Studium vorbehalten bleibt, werden sich von den bis jetzt bekannten Indophenolen wahrscheinlich dadurch unterscheiden, dass sie die chromophoren Gruppen je zweimal enthalten, sodass hier ähnliche Beziehungen wie zwischen Tetrazo- und einfachen Azofarbstoffen bestehen würden. Dasselbe würde auch von den Indaminen und Safraninen gelten.

Beim Oxydiren der salzsauren Diamidobasis neben zwei Molekülen eines salzsauren Amins mit Kaliumdichromat erhält man Indamine; das mit Anilin entstandene lässt sich unter Hinzufügung von zwei

weiteren Molekülen Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung zu einem Safranin oxydiren. Nimmt man schliesslich die Oxydation der Piperazinbase neben zwei Molekülen von salzsaurem Metatoluyliendiamin vor, so bildet sich ein ziemlich schwerlöslicher, blauer Farbstoff, welcher seine Analogie mit dem Toluylenblau durch den Uebergang in eine rothe Verbindung beim Kochen der salzsauren Lösung zeigt. In diesen Reactionen verhält sich die Piperazinbase dem Amidodimethylanilin ganz ähnlich, aber die Analogie schwindet bei dem Versuche, einen Farbstoff aus der Reihe des Methylenblau zu erzeugen: mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff giebt das salzsaure Diamidodiphenylpiperazin nur die Rothfärbung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid allein schon erfolgt, aber keinen blauen Farbstoff.

270. Eug. Lellmann und H. Reusch:

Zur Kenntniss des Chinolins und des Tetrahydrochinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachstehenden mögen einige Beobachtungen, welche wir über Tetrahydrochinolin und Derivate des Chinolins machten, Platz finden.

Verhalten des Tetrahydrochinolins gegen aromatische Halogennitroderivate.

Nachdem von Lellmann und Geller¹⁾ die bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit des Piperidins gegen das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen entdeckt war, schien es nicht ausgeschlossen, dass auch andere, dem Piperidin nahestehende oder homologe Basen sich ähnlich verhalten würden; die bisher ausgeführten Untersuchungen haben diese Erwartungen aber durchaus nicht bestätigt, lassen vielmehr vorläufig wenigstens das Piperidin allein als eine Base von den obenerwähnten Eigenschaften erscheinen.

Als man das Tetrahydrochinolin, welches bei niedrigeren Temperaturen eine erhebliche Beständigkeit gegen *p*-Chlornitrobenzol zeigte, mit dem doppelten Gewicht dieses Körpers 2—3 Stunden im Rohr auf ungefähr 200° erhitzt hatte, enthielt dieses neben einer dunklen, theerigen Masse eine nicht unerhebliche Quantität Wasser. Wir haben

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2279, 2281.