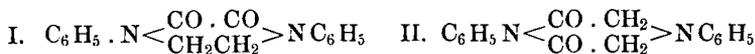


Danach sind die im Folgenden beschriebenen Diphenyldiaci-
piperazine:



Diphenyl- α - β -diaci-
piperazin

Diphenyl- α - δ -diaci-
piperazin



Diphenyl- α - γ -diaci-
piperazin.

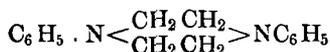
Nachdem ich die verschiedenen Methoden kennen gelernt hatte, welche zur Darstellung der drei structurisomeren Diacipiperazine führten, hatte sich als einziger Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vermuthlichen Existenz zweier Substanzen von der Formel III ergeben, dass die löslicheren und leichter krystallisirenden Modificationen erhalten werden, wenn die Einwirkung des bei den Reactionen auftretenden Chlorwasserstoffs verhindert wird. Welche Rolle dem letzteren zuzuertheilen ist, darüber werde ich später, wenn die diesbezüglichen Versuche weitergeführt sind, mich aussprechen. Die Bearbeitung dieses Kapitels ist in sofern mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, als die vermuthlich isomeren Piperazine nur schwierig zu reinigen sind. Die Reinigung derselben ist namentlich dadurch erschwert, dass die Körper, wie ich früher schon erwähnte, meist amorph sind und aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur durch Fällung (nicht durch Verdunstenlassen) in fester Form erhalten werden können. In den folgenden Abhandlungen habe ich auszugsweise die bis jetzt im analysenreinen Zustand erhaltenen Piperazine zusammengestellt. An anderer Stelle soll später die ausführlichere Beschreibung der Darstellungsmethoden und des Verhaltens der Körper erfolgen.

338. C. A. Bischoff: Ueber hydrirte Piazine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

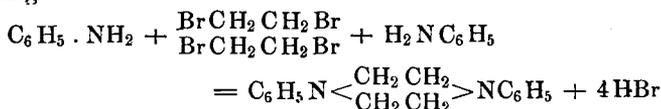
Meine ursprüngliche Absicht, das Piperazin selbst einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, habe ich aufgegeben, seit die interessanten Beziehungen dieser Base zum Spermin bekannt geworden sind und Hr. Ladenburg selbst diesbezügliche Versuche angekündigt hat. Ich beschränkte mich seitdem, um Collisionen zu vermeiden, auf

das Studium der am Stickstoff mit aromatischen Resten verbundenen Piperazine. Das erste Glied dieser Reihe ist das Diphenylpiperazin:



welches, wie ich schon früher erwähnte, von A. W. Hofmann im Jahre 1859 dargestellt wurde. Die schlechte Ausbeute, welche Hofmann und später ¹⁾ Morley trotz Verbesserungen des Verfahrens erzielten, liess es anfangs wenig aussichtsreich erscheinen, die zur Untersuchung nothwendigen grösseren Quantitäten der aromatischen Piperazine zu erhalten.

Durch zahlreiche Versuche, an denen namentlich auch mein Assistent, Hr. Dr. Nastvogel, einen wesentlichen Antheil hat, ist es jedoch gelungen eine Methode auszuarbeiten, welche es gestattet, in kurzer Zeit die grössten Quantitäten der gewünschten Basen in reinem Zustand zu erhalten. Die Reaction, welche sich nach folgender Gleichung:



abspielen soll, verläuft nämlich dann am glattesten, wenn man genau die der Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken lässt und den Bromwasserstoff, welchen Hofmann u. A. durch einen Ueberschuss an Base zu binden suchten (wodurch die Entstehung der secundären Basen gefördert wurde), durch die berechnete Menge geblühten Natriumcarbonates oder durch Natriumacetat bindet. Die Reaction verläuft ohne Bildung von Schmierem in verhältnissmässig kurzer Zeit, wenn nur dafür gesorgt wird, dass das Gemisch von Salz, Base und Bromid gehörig durch Rühren bewegt wird und dass sich im Anfang das Bromid in einem Kühlrohr condensiren kann. Die Temperaturen schwanken je nach der Natur der Base zwischen 120 und 160°, sind also durch Anwendung eines Oelbades leicht zu erreichen. Durch Auskochen mit Wasser werden die Condensationsproducte aschenfrei, durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel chemisch rein erhalten.

Das Diphenylpiperazin (Hofmann's Diäthylendiphenyldiamin), $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NC}_6\text{H}_5$, wurde in einer Ausbeute von 80 pCt. der von der Theorie geforderten Menge erhalten. Der Körper zeigt die von Hofmann und Morley angegebenen Eigenschaften. Nur der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt 6° höher, nämlich

¹⁾ Diese Berichte XII, 1795.

bei 163,5°. Zur Reinigung löst man den Körper am besten in Chloroform und fällt durch Alkohol.

	Berechnet	Gefunden	
C	80.7	80.7	81.0 pCt.
H	7.6	7.5	7.9 »

Aus später zu entwickelnden Gründen schien es nothwendig, zu untersuchen, ob bei den Piperazinen die Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zuverlässige Zahlen ergebe. In verschiedenen Concentrationen wurden folgende Werthe erhalten:

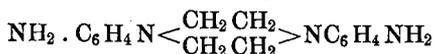
Berechnet	Gefunden	
	(in Eisessig)	(in Benzol)
238	264.6—263.9—277.6	252.2—221.7

Besondere Mühe verwandte ich auf die Untersuchung der Nebenproducte. Der Umstand, dass im Anfang der Schmelzpunkt der analysenreinen Substanz in der That, wie Hofmann und Morley angaben, bei 157° lag, liess die Beimengung eines niedriger schmelzenden ähnlich zusammengesetzten Körpers vermuthen. Letzteren zu finden, wäre um so interessanter gewesen, als das Diphenylpiperazin eine gewisse Aehnlichkeit in seiner Constitutionsformel mit der Tetrahydroterephthalsäure zeigt. Die naheliegende Vermuthung, es könnten hier ähnliche Verhältnisse mitspielen, wie sie neuerdings durch A. v. Baeyer bekannt geworden sind, veranlassten mich, sehr grosse Quantitäten der Base zu verarbeiten. Dabei ergab es sich, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes jedenfalls nicht von der secundären Base (Schmp. 65°)



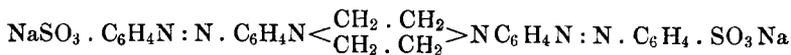
veranlasst wird, die sich nach dem Hofmann'schen Verfahren als Hauptproduct bildet, nach meinem Verfahren aber überhaupt nicht als Nebenproduct auftritt. Als in minimaler Menge fassbarer niedrig schmelzender Körper wurde durch zahlloses Fractioniren schliesslich eine basische Substanz isolirt, die constant zwischen 122 und 123° schmolz, deren Menge aber eine nähere Untersuchung nicht zulies.

Von Interesse erschien mir der Vergleich der genannten tertiären Base mit dem Dimethylanilin. Morley hat schon gezeigt, dass das Diphenylpiperazin zwei Nitrosogruppen aufzunehmen vermag, und dass durch Reduction das Paradiamidproduct



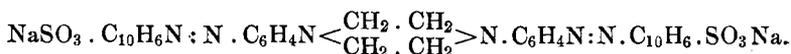
entsteht. Da es mir gelang, auch die Schwierigkeiten zu umgehen, welchen Morley bei der Isolirung des Nitrosokörpers begegnete, so verfügte ich bald über beträchtliche Quantitäten des wichtigen Diamidokörpers.

Wie ich fand, lässt sich das Diphenylpiperazin leicht mit Diazosulfosäuren zu Azofarbstoffen combiniren. So reagirt dasselbe mit diazotirter Sulfanilsäure in Mengen, welche auf ein Molekül Piperazin zwei Moleküle der Diazoverbindung beanspruchen. Der Farbstoff:



stellt ein gelbes Pulver dar, welches in Wasser schwerer löslich ist als Helianthin, Seide und Wolle viel reiner gelb färbt als dieses und sich namentlich vom Helianthin dadurch unterscheidet, dass Essigsäure keinen Umschlag in Violett herbeizuführen vermag.

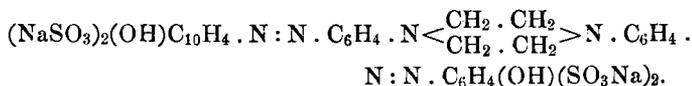
In analoger Weise liess sich das Piperazin mit der Diazoverbindung der α -Naphthylaminsulfosäure verkuppeln. Hierbei wurde ein Tetrazofarbstoff erhalten, der Wolle und Seide echt bordeauxroth färbte und auch von Mineralsäuren nicht mehr in der Nuance verändert wurde. Auch hier reagirten beide Benzolreste zur Verbindung:



Ungebeizte Baumwolle färben diese Disazoverbindungen nicht.

Diazotirt man dagegen das oben beschriebene Paradiamidodiphenylpiperazin (Schmp. 221⁰), so werden durch Combination mit einzelnen Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren Farbstoffe erhalten, welche auch die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle echt zu färben.

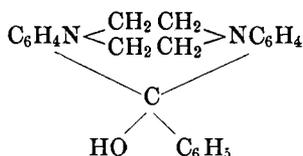
Ein schönes Blauviolett erzeugt auf Baumwolle z. B. der aus Naphtholdisulfosäure (R-Salz) gewonnene Farbstoff:



Ueber die zahlreichen anderen Azofarbstoffe werde ich später an anderer Stelle berichten. Durch das dankenswerthe Entgegenkommen der Direction der Elberfelder Fabriken (vorm. F. Bayer & Co.) war ich in die Lage versetzt, eine grössere Collection von Naphtalinderivaten mit den Piperazinen reagiren lassen zu können. Ich benutze mit Vergnügen diese Gelegenheit, um der genannten Direction dafür, sowie für die in zuvorkommender Weise übernommene Prüfung der Farbstoffe auf ihren technischen Werth auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Während Versuche, das Dinitrosodiphenylpiperazin in einen dem Methylenblau entsprechenden Farbstoff überzuführen, vorläufig an der Schwerlöslichkeit der betreffenden Producte scheiterten, gelang

es leicht durch Einwirkung von Benzotrichlorid ein Triphenylmethanderivat:

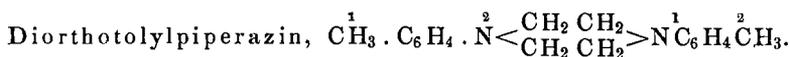


zu erhalten.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80.7	80.0	80.2	80.7	— pCt.
H	6.4	6.35	6.4	6.4	— »
N	8.2	—	—	—	8.7 »

Das farblose Carbinol, welches am besten durch Lösen in Anilin und Fällen durch Alkohol gereinigt wird, giebt mit den Säuren dem Malachitgrün ähnlich gefärbte Salze. Die Beschreibung der Process, welche Hr. Feigensohn zur Zeit in meinem Laboratorium studirt, soll später erfolgen. Hieran gedenke ich Versuche zu schliessen, welche die Ueberführbarkeit der Piperazine in Benzophenonfarbstoffe, sowie die eventuelle Bildung von Farbstoffen der Indophenol-, Oxazin-, Eurhodin- und Safraningruppe ergeben sollen.

Von den im Benzolkern substituirten Diphenylpiperazinen, welche nach der oben beschriebenen Methode erhalten worden sind, erwähne ich noch die folgenden:



Schmp. 174⁰. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln und zeigte die von Mauthner und Suida¹⁾ angegebenen Eigenschaften, nur der Schmelzpunkt liegt ungefähr 3 Grade höher.

Diparatolylpiperazin.

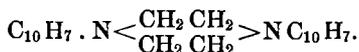
Schmp. 187—188⁰²⁾. Aus Benzol schieden sich farblose Prismen ab, welche in Alkohol schwer löslich waren.

	Berechnet	Gefunden
C	81.2	81.4 pCt.
H	8.3	8.6 »

¹⁾ Monatsh. für Chem. 7, 233.

²⁾ Der Schmelzpunkt des von Wurtz aus Toluidin und salzsaurem Glycol, von Demole durch Destillation von Oxäthentoluidin erhaltenen Diäthylenditolyldiamins soll bei 189—190⁰ liegen. Vergl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 94 und 173, 138.

Di- α -naphthylpiperazin (von Hrn. stud. Hofmann näher studirt),

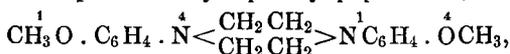


Schmp. 265°. Die Substanz wurde durch Auskochen mit Salzsäure, sowie mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, gereinigt und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, in Form farbloser Prismen erhalten.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	85.2	84.8	84.9	— pCt.
H	6.5	6.7	6.8	— »
N	8.3	—	—	8.5 »

Di- β -Naphthylpiperazin wurde noch nicht in vollständig analysenreinem Zustande gewonnen. Die Trennung von den Nebenproducten wird sich erst bei grösseren Mengen mit Erfolg durchführen lassen. Möglicherweise entsteht hier unter in Anspruchnahme der α -Stellung ein indolähnlicher Körper.

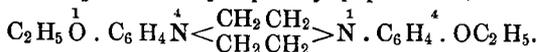
Di-*p*-Methoxydiphenylpiperazin,



aus Paranisidin (Schmp. 56°) und Aethylenbromid. — Dasselbe krystallisirt aus Aethylenbromid in vorzüglich ausgebildeten schiefwinkligen Tafeln und ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in heissem Benzol, Chloroform und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 233°.

	Berechnet	Gefunden
C	72.5	71.8 pCt.
H	7.4	7.2 »

Di-*p*-Aethoxydiphenylpiperazin,



Das zur Darstellung dieses Körpers erforderliche Phenetidid gewann ich aus dem salzsauren Salz der Base, welches mir die Direction der Elberfelder Farbenfabriken in generöser Weise zur Verfügung stellte. Das salzsaure Salz, welches grosse nur wenig gefärbte Krystalle darstellte, zeigte den Schmelzpunkt 228—230°; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 233°. Liebermann ¹⁾ giebt 234° an.

Die durch Natronlauge abgeschiedene Base destillirte bei 760.7 mm constant bei 244°. Von 35 g gingen 30 g bei dieser Temperatur über,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 831.

