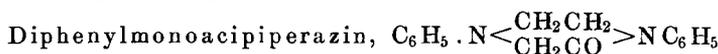


für das genannte Piperazin zu halten. Es zeigte sich jedoch bald, dass letzteres andere Eigenschaften besass und bequem dargestellt werden konnte, wenn man diejenige Menge entwässerten Natriumacetats zusetzte, welche zur Bindung des nach obiger Gleichung auftretenden Chlorwasserstoffs nothwendig war. Die Reaction verlief glatt im Oelbad bei 160—170°. Die beim Erkalten erstarrte Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und der Rückstand aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt.

So resultirten ungefähr 53 pCt. der nach der Gleichung berechneten Menge des Piperazins.



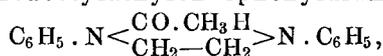
| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|-----------|----------|------|-----|--------|
| C | 76.2 | 76.7 | 76.0 | — | pCt. |
| H | 6.3 | 6.7 | 6.6 | 6.3 | — » |
| N | 11.1 | — | — | — | 11.2 » |

Der Körper schmilzt bei 148° und ist ausser in Wasser und Ligroin, worin er unlöslich ist, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Nur in Aether ist derselbe schwerer löslich. Zum Umkrystallisiren dient am besten Eisessig.

Das oben genannte schwefelsaure Filtrat gab mit Natronlauge eine krystallinische Abscheidung. Die Krystalle liessen sich aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisiren und zeigten den Schmelzpunkt 128°. Der Körper löste sich in Alkalien nicht und wurde auch bei längerem Erwärmen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

Nach der Analyse lag das

Monoacetyläthylendiphenyldiamin,



vor, welches mit dem unten beschriebenen, direct gewonnenen Acetylproduct identificirt wurde.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 75.6 | 75.8 pCt. |
| H | 7.1 | 7.2 » |

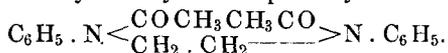
Endlich gelang es noch, aus der Reactionsmasse eine kleine Menge des Diphenylpiperazins zu isoliren, welches bei 163° schmolz und identisch war mit der oben beschriebenen Base Hofmann's.

Bei der Einwirkung von einer Molekel Essigsäureanhydrid auf das Aethylendiphenyldiamin bildeten sich bei einer Temperatur von 120—130° folgende Producte:

a) Monoacetyläthylendiphenyldiamin, Schmp. 128°, mit dem zuvor genannten identisch, von den folgenden Producten durch seine leichte Löslichkeit in kochendem Wasser getrennt;

- b) Acetanilid (aus der wässrigen Auskochung durch Ausziehen mit Aether isolirt);
 c) Diphenylpiperazin, Schmp. 163°;
 d) ein krystallinischer Körper vom Schmp. 158°, welcher sich erwies als

Diacetyläthylendiphenyldiamin,



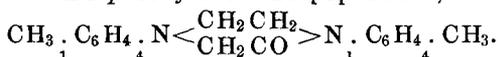
Zur Identificirung letzterer Verbindung wurde die Base mit zwei Molekeln Essigsäureanhydrid in Reaction gebracht und längere Zeit auf 140—150° erwärmt. Die Masse gab nach dem Lösen in Schwefelsäure auf Zusatz von Natronlauge Krystalle, welche aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin in grossen farblosen Individuen erhalten wurden.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9.5 | 9.5 pCt. |

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 158°. Dieselbe ist gut löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Die soeben beschriebenen Versuche sind von Hrn. Dr. Brömme ausgeführt, während Hr. stud. Eliaschow die Bildung des Monoacipiperazins näher studirte.

Di-*p*-tolylmonoacipiperazin,



Hr. stud. Kinsberg, mit dem Studium dieses Körpers betraut, fand, dass ohne Zusatz von Natriumacetat bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf das Aethylendi-*p*-tolyldiamin ebenfalls, wie oben angegeben, amorphe Producte entstanden, deren Untersuchung später vorgenommen werden soll, dass dagegen bei Anwesenheit von Natriumacetat die Reaction in dem beabsichtigten Sinne sich abspielte und zwar schon bei 170° eine grosse Menge Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde.

In üblicher Weise gereinigt, zuletzt aus Alkohol krystallisirt, zeigte das Piperazin den Schmelzpunkt 168.5° C.; ausser in Aether und Wasser war der Körper in den meisten indifferenten Lösungsmitteln gut löslich. Derselbe vertrug auch das Kochen mit wässriger Kalilauge, ohne sich zu zersetzen.

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|-----------|----------|------|------|--------|
| C | 77.1 | 76.9 | 77.4 | — | — pCt. |
| H | 7.1 | 7.7 | 7.4 | — | — > |
| N | 10.0 | — | — | 10.0 | 10.1 > |

Die Darstellung weiterer Monoacipiperazine, die Spaltung derselben durch Anlagerung von Wasser, welche mittelst alkoholischen Kali's glatt zu verlaufen scheint, sowie die Oxydation derselben soll später beschrieben werden.

340 C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber α - γ -Diacipiperazine.

(Mitgetheilt von C. A. Bischoff.)

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

Von den Diacipiperazinen sind diejenigen, welche nach der oben gegebenen Nomenclatur als α - γ -Derivate zu bezeichnen sind, am leichtesten zugänglich. Als die einfachste Methode zur Darstellung derselben erscheint diejenige, welche auf der Wasserabspaltung aus den betreffenden Glycinen beruht.

Abenius hat nachgewiesen, dass das Phenylglycinanhydrid Meyer's, $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CO \end{array}$, identisch ist mit dem von Abenius und Widman aus Bromacetanilid, sowie aus Chloracetylphenylglycin erhaltenen Piazin, $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CH_2 CO \\ | \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{array} > N C_6H_5$.

Da sich Abenius das Studium dieser Diacipiazine vorbehielt, hätte ich keinen Grund gehabt, mich gleichfalls damit zu beschäftigen, sondern meine begonnenen Versuche abgebrochen, wenn nicht die erste ausführlichere Mittheilung von Abenius und Widman über das Diorthotolyldiacipiperazin Angaben aufgewiesen hätte, die ich nicht mit meinen Beobachtungen vereinigen konnte. Nach Abenius und Widman¹⁾ soll nämlich durch Erhitzen des Orthotolyglycins neben andern von ihnen als Methyltoluidin und Ditolylharnstoff erkannten Producten ein braungefärbtes Glas resultiren, aus welchem kein dem erwarteten und von ihnen auf anderem Wege dargestellten Diacipiperazin ähnliches Präparat isolirt werden konnte.

Nach unseren Beobachtungen haben nun zahlreiche Versuche, die theilweise von Hrn. stud. Silpert ausgeführt wurden, ergeben, dass

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 303.