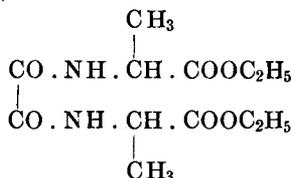


geometrisch isomerer Verhältnisse, bei welchen die die Isomerie bedingenden asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht wie in den leicht zugänglichen substituirten Bernsteinsäuren direct mit einander verbunden, sondern durch andere Reste mit einander verkettet waren. Ein einschlägiger Fall ist bereits bekannt. Die beiden als α - und β -Modificationen von Schiff¹⁾ beschriebenen Oxaldiamidopropionsäurediäthylester,



von denen der eine bei 152—154°, der andere bei 125—127° schmilzt und welche nebeneinander bei der Einwirkung von Oxaläther auf Alanin entstehen, sind wohl als geometrisch isomer im selben Sinne wie die bekannten beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren anzusehen.

Aus der folgenden Mittheilung ist ersichtlich, dass ähnliche Isomerieverhältnisse auch in der Piazingruppe vorzuliegen scheinen, wenn auch der gegenwärtige Stand der Arbeit wegen der mühsamen Trennung der Producte noch nicht mit der wünschenswerthen Bestimmtheit die Bestätigung der gehegten Erwartung aussprechen lässt.

341. O. Nastvogel: Ueber Homologe des Diphenyl- α - γ -diacipiperazins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem die α -bromirten Fettsäureester durch die von Volhard, Zelinsky und Bischoff verbesserte Hell'sche Methode leicht zugänglich geworden sind, schien es am zweckmässigsten die zur Ueberführung in die Piperazine erforderlichen α -Anilidopropionsäure und α -Anilidobuttersäuren durch Vermittelung ihrer Ester darzustellen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff habe ich auf Grund der zuvor niedergelegten Entwicklungen die folgenden Versuche angestellt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 403, 1033; XVIII, 490.

α -Anilidopropionsäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$.

Derselbe wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten durch Erhitzen von Anilin und α -Brompropionsäureester bei Wasserbadtemperatur und stellte ein farbloses, am Licht sich allmählich gelbfärbendes Oel dar, welches ohne Zersetzung unter einem Druck von 757 mm bei 272° überdestillirte.

	Berechnet	Gefunden
N	7.3	7.5 pCt.

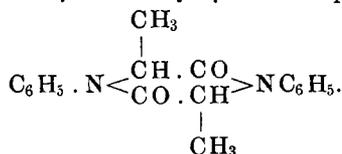
Der Ester besitzt bei 19.5° das spezifische Gewicht 1.060 gegen Wasser gleicher Temperatur und geht durch Verseifung mit wässriger Kalilösung glatt in die schon von Tiemann¹⁾ beschriebene α -Anilidopropionsäure über, welche mir alle von dem genannten Forscher angegebenen Eigenschaften aufwies.

α -Anilidopropionsäureanilid,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$.

Als die soeben genannte Säure mit einem Ueberschuss von Anilin am Rückflusskühler erhitzt wurde, entstand leicht das gewünschte Anilid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° und ist in heissem Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden	
C	75.0	74.6	— pCt.
H	6.7	6.8	— »
N	11.7	—	11.7 »

Diphenyl- α - γ -dimethyl- β - δ -diacipiperazin,



Durch directes Erhitzen der α -Anilidopropionsäure konnte ich nur geringe Mengen eines Piperazins erhalten.

Dasselbe schmolz zwischen 180 und 181° und war wegen der in grosser Menge auftretenden Nebenproducte nur schwer zu reinigen.

	Berechnet	Gefunden
N	9.5	9.9 pCt.

Es trat namentlich Kohlensäure auf, ferner schien sich nach der Fichtenspahnreaction ein Indolderivat und nach dem Geruch auch Carbylamin gebildet zu haben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2036.

Durch Rectification der mit dem abgespaltenen Wasser übergegangenem Oele wurde eine glatt bei 204° siedende Fraction erhalten, welche sich als Aethylanilin erwies.

	Berechnet	Gefunden
N	11.6	11.8 pCt.

Die beobachteten Erscheinungen deuteten darauf hin, dass die zur Piazinbildung erforderliche Temperatur gleichzeitig einen tiefergehenden Zerfall der Anilidosäure herbeiführt. Ich versuchte daher und zwar mit ausgezeichnetem Erfolg die Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur herbeizuführen durch Zusatz der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Hierbei war die Kohlensäureentwicklung eine sehr geringe. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether liess sich das schon erwähnte Piazin vom Schmelzpunkt $180 - 181^{\circ}$ leicht in der Form feiner farbloser Nadeln isoliren. Bei der Aufarbeitung der ätherischen Mutterlaugen wurde ein zweiter krystallinischer Körper erhalten, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $147 - 148^{\circ}$ zeigte.

Beide Substanzen haben die gleiche procentische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden			
		Schmp. $180 - 181^{\circ}$		Schmp. $147 - 148^{\circ}$	
C	73.5	73.3	—	73.0	— pCt.
H	6.1	6.3	—	6.2	— »
N	9.5	—	9.9	9.9	— 9.7 »

Beide Verbindungen sind in Wasser unlöslich, ebenso in concentrirter Salzsäure. In den übrigen indifferenten Lösungsmitteln sind die Substanzen nahezu gleich löslich, nur dem Aether gegenüber zeigte sich die niedrig schmelzende etwas leichter löslich.

Den Alkalien gegenüber verhalten sich die Substanzen wie Acipiperazine: kalte Alkalien nehmen sie nicht auf, alkoholische Kalilösung dagegen spaltet dieselben leicht in der Wärme.

Ob hier in der That ein Fall geometrischer Isomerie vorliegt, soll weiterhin durch die Moleculargewichtsbestimmung und die Ueberführung der beiden Substanzen in einander aufzuklären versucht werden.

α -Anilidobuttersäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$.

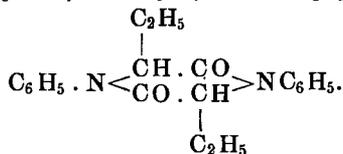
Analog der Propionsäureverbindung dargestellt wurde der Ester als ein farbloses Oel vom Siedepunkt 278° bei 754 mm Druck erhalten. Das specifische Gewicht betrug 1.045 bei 19° . In verdünnten Mineralsäuren war die Verbindung leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	6.8	7.0 pCt.

α -Anilidobuttersäure.

Durch Verseifung des Esters entstand die schon von Duvillier¹⁾ beschriebene Säure. Der Schmelzpunkt, welchen der Genannte nicht angiebt, lag nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 139—140°.

	Berechnet	Gefunden	
C	67.4	67.0	— pCt.
H	7.4	7.3	— »
N	7.8	—	8.2 »

Diphenyl α - γ -diäthyl- β - δ -diacipiperazin,

In analoger Weise wie die Dimethylverbindung entstand aus der α -Anilidobuttersäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Diäthylpiazin. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in feinen seidenglänzenden Nadelchen, welche bei 260° glatt schmolzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	74.5	74.4	— pCt.
H	6.8	7.0	— »
N	8.7	—	8.7 »

Mit der Aufarbeitung der Mutterlaugen und den Versuchen, auch hier einen zweiten niedrig schmelzenden Körper zu isoliren, bin ich zur Zeit beschäftigt.

342. A. Hausdörfer: Ueber Diphenyl α - γ - und α - δ -diacipiperazin.

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

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff habe ich die in den vorhergehenden Mittheilungen erwähnten Versuche von Rebuffat und Abenius wiederholt und die Constitution der dort genannten Säuren aufzuklären versucht.

¹⁾ Ann. de Chim. [5] 20, 203.