

310. C. A. Bischoff und Ch. Trapesonzjanz:

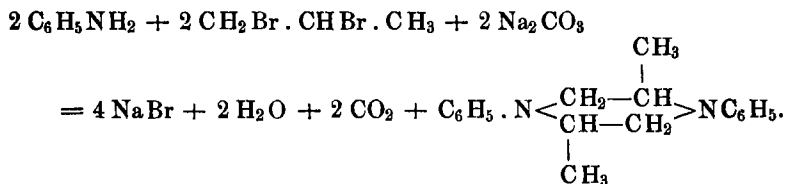
Weitere Beiträge zur Kenntniss des Diphenylpiperazins.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

I. Diphenylpiperazin (früher Diäthylendiphenyldiamin).

Ueber die Darstellung dieses Körpers ist schon ausführlich berichtet worden. Als unsere damalige Mittheilung schon abgeschickt war, erschien eine Abhandlung von E. Lellmann und C. Schleich¹⁾, in welcher die Bereitung dieser Base unter Mitwirkung von Kaliumhydrat beschrieben wird. Bei der Umrechnung der betreffenden Zahlen ergibt es sich, dass die Ausbeute nach unserer Methode (Soda) um ein Kleines grösser ist. Wir behielten auch für analoge Fälle unsere Methode bei, weil die Entwicklung von Kohlensäure während der Reaction sowohl durch die dadurch entstehende Bewegung der Masse als durch die Verdrängung der Luft günstig ist. Bei einem Versuch, die Reaction auf Homologe des Aethylenbromids auszudehnen, wurde die Beobachtung gemacht, dass diese, speciell das Propylenbromid, gar nicht glatt im Sinne folgender Gleichung reagiren:



9 g Anilin, 11 g geglühte Soda und 20 g Propylenbromid wurden unter tüchtigem Umschütteln 8 Stunden auf 170—190° erhitzt. Der Geruch des Bromides war nicht verschwunden. Wasser schied aus der Reactionsmasse ein Oel aus, dessen Menge nach dem Trocknen 23 g betrug. Die wässrige Lösung enthielt zwar Bromnatrium, das Ergebniss der Destillation des Oeles aber zeigte, dass ein Piperazin, welches oberhalb 300° hätte sieden müssen, in nennenswerther Menge nicht entstanden war.

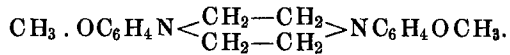
—144°: 2.5 g	—185°: 2.0 g	—340°: 1.0 g
—155°: 6.5 »	—210°: 1.3 »	Gas u. Rückstand: 1.7 »
—165°: 4.5 »	—260°: 3.5 »	23.0 g

Da das erwartete Piperazin in Bezug auf Structurisomerie und geometrische Isomerie interessante Beziehungen aufweisen muss, so wollen wir versuchen, auf anderem Wege zu demselben zu gelangen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Diphenylpiperazin

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1387.

ist ebenfalls schon beschrieben. Das aus dem *p*-Dinitrosoprodukt erhaltene Diamidopiperazin wurde zur Darstellung zahlreicher Azofarbstoffe verwendet, unter denen viele substantive Baumwollfarbstoffe sind. Die Farbentöne gehen von gelb bis blauviolett. Die einzelnen Verbindungen werden später in einer besonderen Abhandlung mitgeteilt werden. Die Oxydation des Diphenylpiperazins ist im Gange.

II. Paradimethoxydiphenylpiperazin,



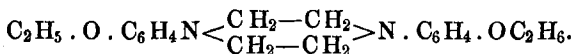
Die Darstellung dieses Körpers gelingt sowohl mittelst Natriumcarbonat als Natriumacetat; im letzteren Falle werden bessere Krystalle erhalten. Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde in der Weise bewerkstelligt, dass wir 2 g Piperazin in 60 g Eisessig lösten und bei 80—90° 0.93 g fein gepulvertes Natriumnitrit in kleinen Mengen zusetzten. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wurde filtrirt. Der Niederschlag und die Lösung wurden mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus der Lösung schieden sich rothgelbe Nadeln ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren rothgelbe Blättchen darstellten, die zwischen 150 und 155° schmolzen (I). Dabei wurden noch schwarzbraune gut ausgebildete Nadeln erhalten, welche ebenso wie die rothgelben die Liebermann'sche Reaction zeigten und bei 155° schmolzen (II).

Berechnet				Gefunden	
				I.	II.
C ₁₈	58.1	C ₁₈	58.4	58.3	58.8 pCt.
H ₂₀	5.4	H ₁₈	4.9	5.6	5.8 »
N ₄	—	N ₄	—	—	»
O ₅	—	O ₅	—	—	»

Die in verdünntem Alkohol unlöslichen Antheile wurden aus 98procentigem Alkohol umkrystallisirt und gaben rothe Krystallblättchen, welche zwischen 215—220° unter Zersetzung schmolzen. Diese gaben die Liebermann'sche Reaction nicht (III).

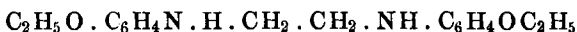
Berechnet				Gefunden	
				I.	II.
C ₁₈	56.3	C ₁₈	55.95	C ₁₈	55.7 55.4 pCt.
H ₁₆	4.2	H ₁₈	4.7	H ₂₀	5.2 5.8 »
N ₄	—	N ₄	—	N ₄	— — »
O ₆	—	O ₆	—	O ₆	— — »

III. Diparaäthoxydiphenylpiperazin,



In Bezug auf den Schmelzpunkt der Base ist nachzutragen, dass derselbe durch Umkrystallisiren grösserer Mengen von 218° auf 223° C. erhöht wurde. Ausser durch directe Synthesen aus den Componenten wurde dieses Piperazin auch auf folgendem Wege dargestellt:

34 g salzsaures Phenetidin, 34 g Natriumcarbonat, 18 g Aethylenbromid und 200 g Wasser wurden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Aethylenbromid verschwunden war. Darauf wurde verdünnte Natronlauge zugegeben und noch kurze Zeit zur Zerlegung etwa gebildeter bromwasserstoffsaurer Salze gekocht. Der in Wasser unlösliche Tbeil wurde mit Wasser aufgeköcht, mit concentrirter Salzsäure versetzt, tüchtig geschüttelt und einige Zeit gekocht. Dann wurde die erkaltete Masse filtrirt und mit Ammoniak fractionirt gefällt. Das ungelöst gebliebene salzsaure Salz wurde mit concentrirtem Ammoniak in der Wärme zerlegt und dann in der Kälte filtrirt. Der Rückstand wurde zweimal mit absolutem Alkohol ausgeköcht und hinterliess eine verhältnissmässig geringe Menge von Krystallen, welche in Aethylenbromid heiss gelöst auf Zusatz von Chloroform auskrystallisirten und sich als das Piperazin erwiesen. Die salzsauren Filtrate, welche der fractionirten Zerlegung durch Ammoniak unterworfen worden waren, lieferten, ebenso wie die zuletzt erwähnten alkoholischen Auszüge, schwach violett gefärbte Krystalle, welche unter 100° schmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol wurden in reichlicher Menge nahezu farblose Blättchen erhalten, welche glatt bei 98° schmolzen und sich als die gesuchte secundäre Base erwiesen:



Aethylendi-*p*-äthoxydiphenyldiamin.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N 9.3	9.4 pCt.

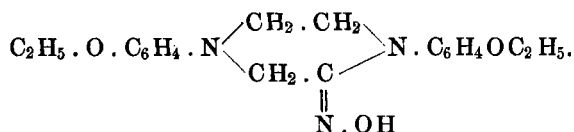
Zur Ueberführung in das Piperazin wurden 15 g der Base mit 5 g Natriumcarbonat auf 100° erhitzt, dann mit 9.4 g Aethylenbromid versetzt und im Oelbad bis zum Verschwinden der Oele im Kühlrohr erhitzt. Die erkaltete Masse wurde zerkleinert, mit Wasser ausgeköcht, bis kein Bromnatrium mehr nachweisbar war, und durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aethylenbromid gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Waschen mit Aether glatt bei 223° und erwiesen sich identisch mit dem oben beschriebenen Piperazin.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diäthoxydiphenylpiperazin.

6 g Base wurden in 150 g Eisessig in der Hitze gelöst. Dann wurde in die 80—90° warme Lösung fein gepulvertes Natriumnitrit (10 g) in sehr kleinen Portionen unter lebhaftem Umrühren der Flüssigkeit eingetragen. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge Natriumacetat aus. Das orangerothe Filtrat gab auf Wasserzusatz eine Trübung. Später schieden sich orangegelbe Prismen und ein braunes Harz aus. Durch Zusatz von Ammoniak wurde weitere Ausscheidung hervorgerufen. Sämmtliche Ausscheidungen waren mit harzigen Bestandtheilen durchsetzt und wurden mit Wasser aufgekocht, sodann durch Zugabe von Alkohol partiell in Lösung gebracht. Aus den filtrirten Lösungen schieden sich orangegelbe Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol bei etwa 80° schmolzen und bei 170° unter Gasentwicklung sich zersetzten.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Der Analyse nach lag das

Mononitrosodi-*p*-äthoxydiphenylpiperazin vor:



	Ber für C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₃		Gefunden
C	67.0	66.8	67.0 pCt.
H	7.0	7.1	7.1 »

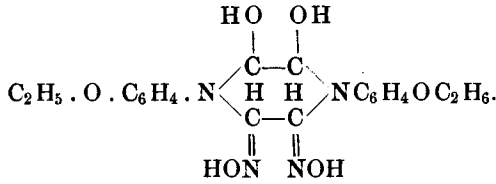
Ausserdem wurden gelbroth gefärbte Krystalle erhalten, welche sich zwischen 120—130° zersetzten und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Ber. für C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₆		Gefunden
C	57.7	56.7	pCt.
H	5.8	5.9	»

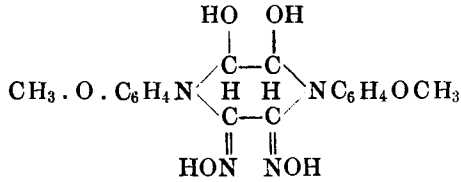
Diese beiden Substanzen zeigten die Liebermann'sche Reaction, sie waren ebenso wie die zuvor beschriebenen Oxime des Methoxy-piperazins mit Ausnahme von Ligroin in fast allen indifferenten Lösungsmitteln gut löslich. Von Alkalien wurden sie nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Schwefelsäure gelöst und daraus durch Wasser nicht mehr gefällt.

Die alkoholischen Lösungen gaben mit Eisenchlorid keine Färbung. Schliesslich hinterblieb noch ein Harz, welches sich in starkem heissem Alkohol löste und mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab.

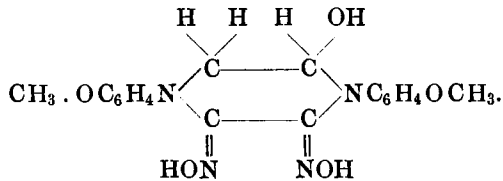
Die zwischen 120—130° schmelzende Verbindung könnte aufgefasst werden als:



Dann wäre die Methoxyverbindung III:



und I bzw. II:



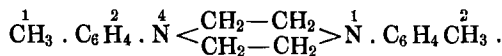
Ob der bei der Nitrosirung eintretende Sauerstoff die Methylengruppe oder die Nitrosogruppe oxydirt hat, muss die Reduction der Verbindungen zeigen.

311. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber *o*- und *p*-Ditolyl und *β*-Dinaphtylpiperazin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

IV. Orthoditolylpiperazin,



Bei der ersten Mittheilung über diesen Körper wurde angegeben, dass der Schmelzpunkt 3° höher gefunden wurde, als er von Mauthner und Suida für die auf anderem Wege dargestellte Base angegeben ist.