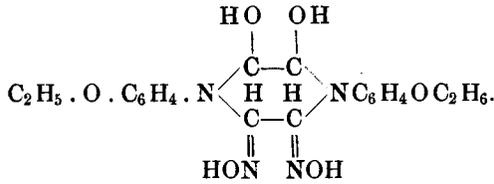
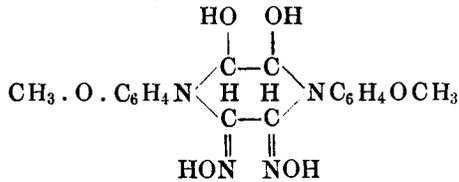


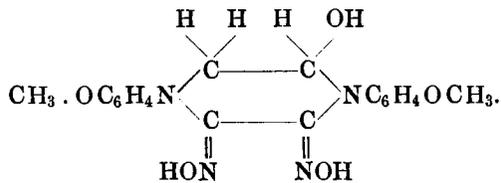
Die zwischen 120—130° schmelzende Verbindung könnte aufgefasst werden als:



Dann wäre die Methoxyverbindung III:



und I bzw. II:



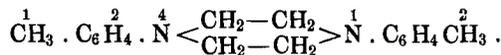
Ob der bei der Nitrosirung eintretende Sauerstoff die Methylengruppe oder die Nitrosogruppe oxydirt hat, muss die Reduction der Verbindungen zeigen.

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.

Es muss nun zunächst hervorgehoben werden, dass die Ausbeute an Orthotolylverbindungen in der ganzen Piperazingruppe die relativ schlechteste ist. Von dem fraglichen Piperazin konnten indess 20 pCt. der theoretischen Menge nach folgendem Verfahren gewonnen werden, welches ebenso wie die im Folgenden beschriebene Einwirkung der salpetrigen Säure von Hrn. R. Bartoszewicki ausgearbeitet wurde.

2 Moleküle *o*-Toluidin und $2\frac{1}{2}$ Moleküle Natriumcarbonat wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf 130° erwärmt und sodann in 4–5 Portionen die 4 Molekülen entsprechende Menge Aethylenbromid zufließen gelassen. Dann wurde die Temperatur auf 160° erhitzt und während dreier Stunden beibehalten. Nach dieser Zeit wurde die Masse zerkleinert und weiter während zwei Stunden auf 160° erhitzt. Hierauf wurde die gummiartige Masse mit Wasser und später mit 80 procentigem Alkohol in der Hitze extrahirt, bis die Flüssigkeit hellgefärbt erschien. Der Rückstand wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether zwischen 169 und 171° schmolzen. Aus den oben genannten Lösungen in 80 procentigem Alkohol schieden sich weitere Mengen Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den Schmelzpunkt 76° zeigten. Dieser Körper ist das Aethylenditolyldiamin, für welches Mauthner und Suida den Schmelzpunkt 78° angeben.

Nitrosirung des Orthoditolylpiperazins.

1. Die Lösung des Piperazins in Eisessig wurde auf 16° abgekühlt und mit Natriumnitrit (2 Moleküle Nitrit auf 1 Molekül Base) in kleinen Portionen versetzt. Wasser fällte aus der Lösung nahezu quantitativ das unveränderte Piperazin.

2. Piperazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 5° abgekühlt und wie oben mit festem Natriumnitrit versetzt. Durch Eingiessen in Eiswasser wurde auch hier das Piperazin unverändert zurückgewonnen.

3. In die kalt gehaltene Lösung des Piperazins in concentrirter Schwefelsäure wurde gasförmige salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) eingeleitet (2 g Base, 80 ccm Schwefelsäure, 1 Stunde Gasstrom). Die aus der Kältemischung gewonnene Reaktionsmasse wurde durch Eiswasser gefällt, anfangs aus Benzol und später aus Steinkohlentheerbenzin (Sdp. 134 – 154°) umkrystallisirt. 17 g Piperazin lieferten 6 g reines Product.

Der in citronengelben Prismen krystallisirende Körper schmolz bei 282° . Er löste sich schwer in heissem Alkohol, Aether, Aceton, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig, etwas leichter in Benzol. In kaltem Aether sowie in Alkalien und Säuren war der Körper nicht löslich. Die Liebermann'sche Reaction gab er nicht.

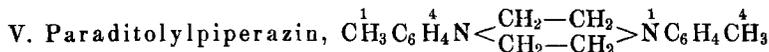
Die Analyse ergab:

Berechnet				Gefunden									
C ₁₈	60.6	C ₁₈	61.0	C ₁₈	61.4	61.6	61.7	61.5	61.0	—	—	—	pCt.
H ₂₀	5.6	H ₁₈	5.1	H ₁₆	4.6	5.3	5.8	5.8	5.9	—	—	—	»
N ₄	15.7	N ₄	15.8	N ₄	15.9	—	—	—	—	15.9	15.7	15.6	»
O ₄	—	O ₄	—	O ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	»

Bei der grossen Zahl von Analysen der Piperazine wurde fast durchweg der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden. Die Controlanalysen, welche hier und bei den folgenden Präparaten als letzte aufgeführt sind, wurden mit besonderer Vorsicht unter rechtzeitigem Erwärmen der vorgelegten langen Kupferspirale von Hrn. Assistenten Ch. Trapezonzjanz ausgeführt, wofür demselben auch an dieser Stelle für seine grosse Geschicklichkeit und seinen unermüdlichen Eifer der gebührende Dank ausgesprochen werden muss.

Aus den Analysen geht hervor, dass bei der Nitrosirung zwei Stickstoffatome und vier Sauerstoffatome in das Piperazin eingetreten sind.

Die im Gange befindliche Reduction der Verbindung muss über die Constitution derselben Aufschluss geben.



Die Darstellung dieses Körpers nach der von C. A. Bischoff für die Diphenylverbindung beschriebene Methode liefert 74 pCt. der theoretischen Menge. Als Mittel zum Umkrystallisiren wird am besten Chloroform verwendet. Auch bei Reinigung grösserer Mengen konnte der Schmelzpunkt 189—190°, welchen Wurtz und Demole beobachteten, nicht erreicht werden. Das Präparat schmolz bei 187°¹⁾.

Einwirkung von salpetriger Säure.

1. 1 Molekül Piperazin wurde mit 2 Molekülen Natriumnitrit fein zerrieben und in kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Durch sehr vorsichtige Verdünnung mit kaltem Wasser wurde ein gelbes, theilweise orangegefärbtes Pulver erhalten, welches mit Aether und Chloroform extrahirt wurde. Der geringe Rückstand war schwach grau gefärbt, anscheinend amorph, begann bei 220° sich zu zersetzen und war bei 230° vollständig geschmolzen.

Aus den Aetherlösungen krystallisirten rothe Prismen, aus den Chloroformlösungen neben den rothen noch farblose Krystalle, welche sich als unzersetztes Piperazin erwiesen. Die rothen Krystalle schmolzen nicht glatt bei 175° und gaben die Liebermann'sche Reaction.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1781.

Da die Ausbeute unbefriedigend war, wurde:

2. das Piperazin in Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge (2 Moleküle) Natriumnitrit in kleinen Mengen versetzt. Dabei färbte sich die Lösung roth und setzte ein orangegelbes, krystallisirtes Pulver ab. Die Krystalle wurden mit Wasser und Eisessig gewaschen.

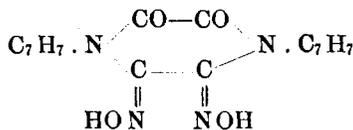
Dieselben schmolzen zwischen 166 und 167°. Die Ausbeute betrug 54 pCt. der theoretischen Menge. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Ligroin, etwas leichter in Aether, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aceton. Durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel und Waschen mit Aether wurde der Körper analytisch rein erhalten.

In fixen Alkalien ist das Nitrosoproduct unlöslich, in Eisessig wenig löslich, in concentrirter Schwefelsäure löste sich das direct erhaltene mit blauer Farbe, das aus Aceton umkrystallisirte Präparat färbt sich erst nach längerem Stehen dunkler. Concentrirte Salzsäure entfärbt die Substanz, ohne sie ganz zu lösen, der Rückstand nimmt auf Wasserzusatz die orangerothe Farbe wieder an.

Die Analyse ergab Werthe, welche den oben bei der Ortho-Verbindung mitgetheilten sehr nahe kommen:

	Gefunden		
C	60.6	60.8	— pCt.
H	5.8	5.9	— »
N	—	—	15.7 »

Die im Gange befindliche Reduction muss darüber Aufschluss geben, ob dieser Verbindung die — vorläufig nach dem sonstigen Verhalten der Piperazine wahrscheinlichste — Constitution:



zukommt. Ueber die beobachteten Nebenproducte, welche sich durch ihre Farbe und Schmelzpunkt unterscheiden, soll später berichtet werden.

VI. β -Dinaphtylpiperazin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{N} \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Hr. J. Strycharzewski hat diese Verbindung mit 50 pCt. der theoretischen Ausbeute aus β -Naphtylamin, Aethylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat auf folgendem Wege dargestellt: Die Base wird mit dem Natriumsalz fein zerrieben und dann in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Aethylenbromid versetzt. Diese Mischung wurde unter häufigem Schütteln im Oelbad auf 140° er-

hitzt; nach etwa einer halben Stunde trat eine lebhaftere Reaction ein. Unter öfterem Umrühren vollzog sich der Process während dreier Stunden, nach welcher Zeit eine Kohlensäureentwicklung nicht mehr zu bemerken war. Die erkaltete gelbbraune feste Masse wurde zerrieben, durch Auskochen mit Wasser vom Bromnatrium befreit und abfiltrirt. Aus den Filtraten schied sich ein Körper vom Schmelzpunkt $171-172^{\circ}$ aus. Der Rückstand wurde mit 80 procentigem Alkohol ausgekocht und erhöhte dadurch seinen Schmelzpunkt von $167-170^{\circ}$ auf $200-202^{\circ}$, sodass diese Reinigungsmethode aufgegeben wurde. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure stieg der Schmelzpunkt auf $225-226^{\circ}$. Die so erhaltenen Krystalle wurden in wenig heissem Anilin gelöst. Beim Erkalten und beim Versetzen der Lösung mit Aether schieden sich grosse Mengen von Krystallen aus, welche mit Aether gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 198° . Diese auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes erklärte sich dadurch, dass das mit Salzsäure behandelte Product (Schmelzpunkt $225-226^{\circ}$) Chlor enthielt, also wahrscheinlich ein salzsaures Salz war. Als diese Krystalle mit heissem Eisessig ausgekocht wurden, gab die heissfiltrirte Lösung Krystalle vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$, von welchem unter VII weiter die Rede sein wird. Der in Eisessig ungelöst gebliebene Theil schmolz zwischen $224-225^{\circ}$. Durch wiederholte Behandlung mit Eisessig wurden schliesslich farblose Krystalle erhalten, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether bei 228° schmolzen. Allzulanges Kochen mit Eisessig musste vermieden werden, da dadurch die Verbindung sich dunkler färbte, während das Filtrat eine röthliche Farbe annahm. Das β -Dinaphtylpiperazin ist schwer löslich in kaltem Chloroform, leichter in heissem; ebenso verhält es sich zu Eisessig, sodass bei der fortgesetzten Reinigung aus letzterem Mittel beträchtliche Verluste entstehen, wenn nicht die Mutterlaugen sorgfältig berücksichtigt werden.

Unlöslich ist die Verbindung in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Xylol, Aceton, Ligroin und in Salzsäure.

	Ber. für $C_{24}H_{22}N_2$	Gefunden					
C	85.2	85.3	85.4	85.5	85.1	—	pCt.
H	6.5	6.6	6.6	6.6	6.7	—	»
N	8.3	—	—	—	—	8.5	»

Es lag die Vermuthung nahe, dass die Substanz, welche den Schmelzpunkt des Rohproducts so bedeutend erniedrigte, das

VII. Aethylendi- β -naphtyldiamin,
 $C_{10}H_7NH \cdot CH_2CH_2NH \cdot C_{10}H_7$

sei. Versuche, welche Hr. N. Eliasberg ausgeführt hat, bestätigen dies. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g β -Naphtylamin mit 18.5 g wasserfreiem Natriumcarbonat fein zerrieben und in einem

Kolben auf 120° erhitzt, sodann 32.9 g Aethylenbromid zugegeben. Dana wurde die Temperatur bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 145—147° gesteigert und die heisse Masse mit kochendem Wasser übergossen. Beim Wegwaschen des Bromnatriums löste sich das nicht in Reaction getretene Naphtylamin zum Theil auf und wurde aus den erkalteten Filtraten wiedergewonnen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand besass den Schmelzpunkt 134—139°. Derselbe wurde einige Male mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, wodurch eine weitere Quantität Naphtylamin entzogen wurde. Der farblose Rückstand schmolz nun zwischen 145 und 147° und enthielt noch kleine Mengen des sub VI beschriebenen Piperazins. Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform, in welchem der Körper schwer löslich ist, wurde die secundäre Base gereinigt. Aus der Chloroformlösung schied sich beim Einengen bezw. auf Zusatz von Aether ein in glänzenden farblosen Blättchen krystallisirender Körper aus, welcher zwischen 227 und 230° schmolz und als identisch mit dem beschriebenen Piperazin befunden wurde. Seine Menge betrug etwa 3—4 pCt. vom verarbeiteten Naphtylamin.

Zur Analyse wurde die secundäre Base aus der 70—80 fachen Menge Alkohol umkrystallisirt und so in Form glänzender farbloser Blättchen und Nadeln erhalten, welche constant zwischen 149 und 150° schmolzen.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2$		Gefunden						
C	84.6	84.8	84.7	84.7	84.4	—	—	pCt.
H	6.4	6.7	6.7	6.7	6.7	—	—	»
N	9.0	—	—	—	—	8.8	9.2	»

Dieses Aethylendi- β -naphtyldiamin ist unlöslich in Wasser, Aether, schwer löslich in Chloroform, Ligroin, Aceton und verdünntem Alkohol, leichter löslich in heissem Benzol, absolutem Alkohol und Eisessig.

Aus 100 Theilen Naphtylamin wurden 100 Theile aschenfreie Schmelze, 60—70 Theile mit Alkohol ausgekochte Substanz vom Schmelzpunkt 145—147° und 40—45 Theile des einmal aus Chloroform umkrystallisirten Präparates (Schmp. 146—149°) erhalten. Letztere wurde zu den später mitzutheilenden Reactionen mit Chlor-essigsäure verwendet.