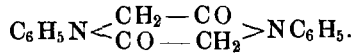


312. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Diphenyl- α - γ - und α - δ -diacipiperazin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

VIII. Diphenyl- α - γ -diacipiperazin,



In einer kürzlich in der *Gazetta chimica* XX, 122 erschienenen Notiz macht Hr. Rebuffat die Mittheilung, dass seine Methode zur Darstellung des Phenylglycins einfacher sei und ebenfalls eine gute Ausbeute gebe. Wir sehen uns dadurch veranlasst, folgende Zusammensetzung zu geben:

Rebuffat gewinnt neuerdings aus

| | | |
|-----------------------|---|--------------|
| 100 g Chloressigsäure | } | 38 g Glycin. |
| 160 g Anilin | | |

Hausdörfer gab im vorigen Jahre an: aus

| | | |
|-----------------------|---|-----------------|
| 100 g Chloressigsäure | } | 40—48 g Glycin. |
| 100 g Anilin | | |

Diese Methode lieferte indess bei der Bereitung grösserer Mengen und bei raschem Arbeiten (letzteres zur Vermeidung der leicht eintretenden Verharzungen) aus

| | | |
|-----------------------|---|--------------------|
| 100 g Chloressigsäure | } | 56—64 g Glycin und |
| 100 g Anilin | | |

Ob Rebuffat's »zweimal umkrystallisirtes« Glycin von letzterer Verbindung vollständig frei ist, sind wir natürlich nicht in der Lage zu entscheiden.

Bei der Ueberführung in das Piperazin wurde letzteres mit 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Zu seiner Darstellung wurde übrigens Glycin verwendet, welches nicht ganz rein (Schmp. 125 bis 126⁰) war, sondern zwischen 120 und 123⁰ schmolz.

Die secundäre Reaction (Abspaltung von Kohlensäure) konnte ganz vermieden werden, als das Glycin 2 Stunden auf 135⁰ und dann erst $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde auf 145⁰ erhitzt wurde.

IX. Einwirkung von Salpetriger Säure und von Chromsäure auf das Diphenyl- α - γ -diacipiperazin.

Da die Reaction zwischen diesem Piperazin und der salpetrigen Säure in ganz anderer Weise verlief, als bei den übrigen Piperazinen, so müssen wir auch die negativen Resultate hier mit anführen.

Hr. M. Broyde hat dieses Kapitel bearbeitet und die einzelnen Versuche vier- bis fünfmal wiederholt, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung des abweichenden Verhaltens dieses Körpers auszuschliessen:

a) Das Piperazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und portionenweise mit festem Kaliumnitrit unter Kühlung verrührt: die Aufarbeitung der Reaktionsmasse lieferte das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurück.

b) Dasselbe Resultat ergab die Lösung des Piperazins in Eisessig bei einer Temperatur von $13-17^{\circ}$ (Versuche bei höherer Temperatur sind neuerdings begonnen worden).

c) Verfahren und Resultat wie sub a, doch war das Nitrit in Lösung zugegeben worden.

d) Dasselbe Resultat, als nach b) vorgegangen, aber ebenfalls das Nitrit in wässriger Lösung zugegeben wurde.

e) Das Piazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch die Lösung ein andauernder Strom trockenen sogen. Salpetrigsäureanhydrids (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) geleitet. Die Masse befand sich in einer Kältemischung. Durch Wasser wurde hier ein Product gefällt, welches bei 226° zu schmelzen begann und bei 243° vollständig geschmolzen war.

f) Statt arseniger Säure und Salpetersäure wurde zur Erzeugung der salpetrigen Säure Kaliumnitrit und Salzsäure verwendet, im Uebrigen wie sub e) verfahren; das Piperazin war unverändert geblieben.

g) Wie sub e), doch mit Eisessig statt Schwefelsäure: ein neuer gelblicher Körper vom Schmelzpunkt $248-250^{\circ}$.

h) Wie sub f), aber statt Schwefelsäure Eisessig: Piperazin unverändert.

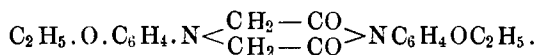
Diese Versuche beweisen, dass das Piperazin nur von dem aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Gasgemisch ($\text{NO} + \text{NO}_2$) angegriffen wird. Da die Menge des hier entstandenen Productes sehr gering, die Trennung desselben von unzersetztem Piperazin durch Alkohol etwas umständlich war, so wurde von der Fortsetzung dieser Versuche abgesehen. Die gelblichen Producte zeigten die Liebermann'sche Reaction nicht. Da die aus Nitrit entwickelte gasförmige salpetrige Säure diese Producte nicht geliefert hatte, so lag die Vermuthung nahe, dass man es nicht mit Nitrosirungs-, sonder mit Oxydationsproducten zu thun habe. Letztere wurden in reichlicher Menge durch die Einwirkung der Chromsäure erhalten.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte war schon sehr weit vorgeschritten, als die Abhandlung des Hrn. P. W. Abenius über das gleiche Problem im Journal für praktische Chemie 41, 79 erschien.

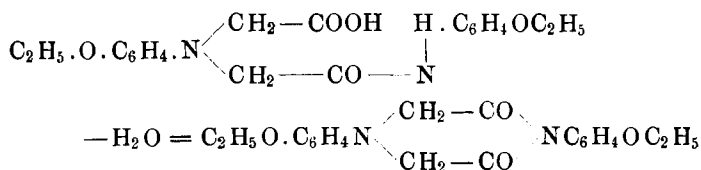
Wir brachen darauf hin die Untersuchung ab und wollen hier nur bemerken, dass wir, wie Abenius:

1. Diphenyltetracipiperazin, $C_6H_5N \begin{array}{c} \diagup \text{CO} - \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} - \text{CO} \end{array} N C_6H_5$,
2. Diphenylparabansäure, $C_6H_5N \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{COCO} \end{array} N C_6H_5$, ausserdem
3. Oxanilid, $C_6H_5NH.CO.CO.NHC_6H_5$, und
4. geringe Mengen niedriger schmelzender Producte isoliren konnten.

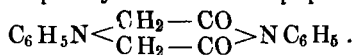
X. Diparaäthoxyphenyl- α - δ -diacipiperazin,



Im vorigen Jahre war eine Säure beschrieben worden, die als Nebenproduct auftrat, als ungereinigtes Aethoxyphenylglycin erhitzt worden war. Es wurde damals die Absicht ausgesprochen, die vermuthungsweise angegebene Constitution der Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu beweisen:



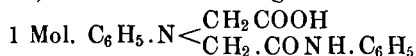
Zu diesem Behufe wurde die Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang im Oelbade auf 150° erhitzt. Aus der erkalteten klaren, etwas gelblich gefärbten Lösung fällte Wasser ein Harz, welches sich am Boden absetzte. Dasselbe wurde mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen gaben Antheile, welche bei 134° schmolzen und möglicherweise Phenacetin (Schmp. 135°), $C_2H_5.O.C_6H_4NH.CO.CH_3$, waren. Die zweite Ausscheidung gab nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, glänzende Tafeln, welche nach dem Waschen mit Ligroin zwischen $177 - 178^\circ$ schmolzen. Obwohl die Menge des erhaltenen Körpers wegen der geringen Menge Säure, welche wir zu seiner Darstellung verwenden konnten, zu einer Analyse nicht ausreichte, so ging doch aus dem Verhalten des Productes und seiner Unlöslichkeit in Alkalien hervor, dass wir es mit einem Piperazin, und zwar nicht mit dem früher als Hauptproduct erhaltenen α - γ - (Schmp. 265°), sondern mit einem isomeren, also jedenfalls dem α - δ -Derivate zu thun haben.

XI. Diphenyl- α - δ -diacipiperazin,

Hr. S. Friedland hat diesen Körper wiederholt dargestellt, um sein Verhalten gegen salpetrige Säure zu untersuchen.

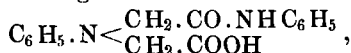
Bezüglich der als Ausgangsmaterial verwendeten Phenylimido-diessigsäure ist nachzutragen, dass man dieselbe nach dem früher angegebenen Verfahren ¹⁾ mit einer Ausbeute von 50—60 pCt. erhält, wenn man statt 1 Mol. Natriumacetat 1½ Mol. Natriumcarbonat und so viel Wasser, dass sich in der Hitze Alles auflöst, als Reactions-temperatur die Grenzen 110—120° verwendet und die Reactions-masse später durch fractionirte Ausfällung mit Salzsäure verarbeitet. Rasche Ausführung aller Operationen ist geboten, weil sonst Zersetzung stattfindet. Aus dieser zweibasischen Säure wurde mit 50 pCt. Ausbeute das Monoanilid dargestellt. Zur Vermeidung der Bildung des Dianilids ²⁾ ist es nothwendig, rasch von 140—150° auf 170 bis 180° zu erhitzen, im Uebrigen wurde die früher angegebene Methode beibehalten.

Die Ueberführung des Monoanilids in das Piperazin geht nicht sehr glatt vor sich, da leicht Verharzung eintritt.



3 Mol. Benzol und 3 Mol. Essigsäureanhydrid wurden in ein auf 150—160° erhitztes Oelbad gebracht und am Rückflusskühler etwa 3 Stunden (bis alles geschmolzen war) erhitzt. Die noch heisse Masse wurde mit Aether in reichlicher Menge übergossen, gut durchgeschüttelt und nun von den schmierigen Producten abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, mit Ammoniumcarbonat gewaschen und zuletzt unter Zuhülfenahme von Knochenkohle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Piperazin (Schmp. 152°) schwankte zwischen 10 und 40 pCt. Der zweite Weg, der zu dem genannten Piperazin führte, lieferte in Bezug auf die Ausbeute kein besseres Resultat.

Es wurde zunächst mit einer Ausbeute von 90 pCt. das Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt, indem 2 bis 2.5 Mol. Anilin, 1 Mol. Chloressigsäure und 1 Mol. entwässertes Natriumacetat während 6 Stunden auf 150—160° erhitzt wurden. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem Anilid entstand zwar bei der Einwirkung von Chloressigsäure bei 140—150° die Säure



aber bei ihrer Reinigung waren grosse Verluste unvermeidlich.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1798.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1800.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperazin wurde in Eisessiglösung vorgenommen, dabei wurde möglichst gekühlt und die 2 Mol. Kaliumnitrit entsprechende Menge in fein gepulvertem Zustande und möglichst kleinen Portionen eingetragen. Durch Fällern mit Wasser wurde ein röthlich-gelber Körper erhalten, welcher bei 92° zu schmelzen begann und sich bei 120° zersetzte. Seine Menge betrug 60 pCt. Durch Auflösen in heissem Xylol wurde der Körper gereinigt. Beim Erkalten der Lösung schied sich zunächst etwas unverändertes Piperazin aus, dann wurde die Lösung concentrirt und mit Ligroin gefällt. So wurden goldgelbe Blättchen erhalten, welche bei 93° zu schmelzen begannen und bei 98° zersetzt waren. Dieses Product war in Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol, Aethylenbromid leicht, in Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Aether schwer, in Ligroin gar nicht löslich. Die Substanz zeigte die Liebermann'sche Reaction nicht. Die Analyse ergab:

| | | Berechnet | | |
|---|------|---|---|-----------|
| | | für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ | für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ | Gefunden |
| C | 72.1 | 72.7 | | 72.5 pCt. |
| H | 5.3 | 4.5 | | 5.0 » |

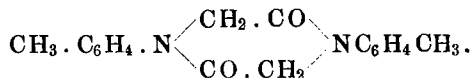
Es war darnach kein Stickstoff und kein Sauerstoff eingetreten. Das Studium dieses interessanten, intensiv gelb gefärbten, möglicherweise chinonartigen Körpers wird fortgesetzt.

313. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate des Orthotolyglycins.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XII. Orthoditolyl- α - γ -diacipiperazin,



Nach dem früher angegebenen Verfahren hat Hr. J. Woznicki das Orthotolyglycin mit 40 pCt. der theoretischen Ausbeute und aus diesem durch Erhitzen das Piperazin mit 63.6 pCt. der theoretischen Ausbeute dargestellt. Abenius und Widman haben bekanntlich angegeben, dass sie auf diesem Wege gar kein Piperazin erhalten haben.