

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

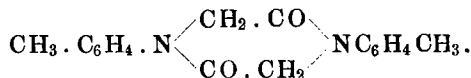
Es war darnach kein Stickstoff und kein Sauerstoff eingetreten. Das Studium dieses interessanten, intensiv gelb gefärbten, möglicherweise chinonartigen Körpers wird fortgesetzt.

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

[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 Orthotolylglycin 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.

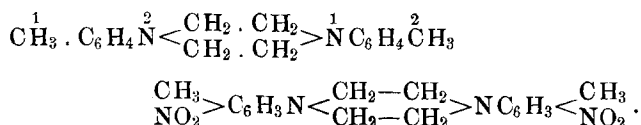
wonnen, welche bei 240° ihre Farbe änderten und zwischen 262—265° schmolzen. Das in Chloroform ungelöste war ebenso in Wasser, Ligroin, Aether, Alkohol, Benzol und Xylol unlöslich, etwas löslich in heissem Aceton, Aethylenbromid und Eisessig, reichlicher löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol. Durch Umkrystallisiren aus Anilin, wobei die Verbindung sich tief orangeroth färbte, wurden Krystalle erhalten, welche nach dem Waschen mit Aether und Auskochen mit Alkohol heller wurden und gegen 290° erweichten, aber nicht vollständig schmolzen. Da das Anilin auf den Körper einzuwirken schien, wurde Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet. Es resultirten nahezu farblose Krystalle, welche oberhalb 300° schmolzen und im Verbrennungsrohr explodirten.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind aus letzterem Grunde noch nicht ganz zuverlässig. Doch geht aus ihnen hervor, dass der Körper stickstoffreicher als der zuvor beschriebene ist.

	Berechnet		Gefunden				
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	
für C ₁₈	50.2	für C ₁₈ 54.3	—	49.8	49.6	54.0	54.5 pCt.
H ₁₆	3.7	H ₁₆ 4.0	—	3.9	3.8	4.1	4.4 »
N ₅	16.3	N ₅ 17.6	17.4	—	—	—	— »
O ₈	—	O ₈ —	—	—	—	—	— »

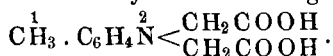
Die beiden beschriebenen Körper geben die Liebermann'sche Reaction nicht. Nebenproducte, welche bei ungefähr 275° schmolzen, sind vorläufig noch nicht näher untersucht.

Vorausgesetzt, dass die gegebenen empirischen Formeln in der That die Zusammensetzung der Körper ausdrücken, so hätten wir nur bei solchen Piperazinen, in welchen die Parastellung des Phenyls frei ist, Producte, welche sehr hoch schmelzen und die Liebermann'sche Reaction nicht geben. Diese Körper sind entstanden durch Einleiten von Salpetrigsäuregas, dabei können sich Nitrogruppen bilden und es wäre dann das sub IV beschriebene Product aus:



Die Auflösung der für die aus Diphenyl- α - β -diacipiperazin (Kap. XLVI) und die oben beschriebene aus Orthotolyl- α - γ -diacipiperazin erhaltenen Verbindungen gegebenen empirischen Formeln kann vor der Reduction dieser Körper nicht gegeben werden.

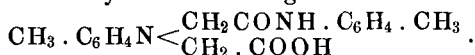
XIII. Orthotolylimidodiessigsäure,



Dieselbe diente den HHrn. Branda und Stiwotowski als Ausgangsmaterial zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate. 1, Mol. Tolyglycin, 1 Mol. Chloressigsäure und 1½ Mol. trockenes Natriumcarbonat wurden gemischt und mit wenig Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Bei 120° begann die Kohlensäureentwicklung lebhafter zu werden. Unter abermaligem Zusatz von Wasser, sodass die Masse immer in Lösung blieb, wurde die Temperatur des Bades während anderthalb Stunden auf 135—140° gesteigert, sodann die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die zuzusetzende Menge Salzsäure ergab sich aus der Tropäolinreaction. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Lignoïn wurden glänzende, weisse Krystalle erhalten, welche zwischen 158 und 162° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug 75 g aus 100 g Glycin.

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₄		Gefunden			
N	6.3	6.3	6.4	6.4	6.6 pCt.

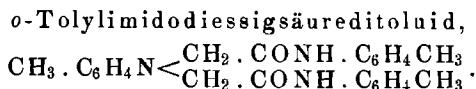
Die Krystalle waren unlöslich in Lignoïn, kalter verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heissem Benzol. Alkalien lösten die Verbindung ebenfalls leicht.

XIV. *o*-Tolylimidodiessigsäuremonotolid,

1 Mol. der zweibasischen Säure und 1 Mol. Toluidin wurden in ein auf 120° erwärmtes Oelbad gebracht und etwa 1 Stunde auf 150° erhitzt (bei höherer Temperatur trat Kohlensäure auf).

Die Reaktionsmasse wurde mit Alkali aufgenommen und das alkalische Filtrat mit Salzsäure genau zersetzt. Es schieden sich schwach rosa gefärbte Krystalle aus, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen wurden. Die Krystalle schmolzen zwischen 146 und 148°. Sie waren unlöslich in Lignoïn und verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Aether, löslich in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und in concentrirter Salzsäure beim Kochen. In Alkalien waren dieselben ebenfalls löslich und konnten dadurch von dem gleichzeitig entstandenen Ditolid getrennt werden.

Ber. für C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃		Gefunden			
C	69.2	69.2	69.3	69.4	— — pCt.
H	6.4	6.8	6.7	6.6	— — »
N	9.0	—	—	—	9.3 9.4 »

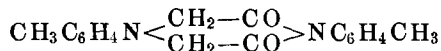


Der sub XIV genannte in Alkalien unlösliche Theil der Reactionsmasse wurde mit Aether gelöst und dadurch krystallinisch erhalten. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurde der Körper rein erhalten. Er schmolz zwischen 149 und 150° und zeigte mit Ausnahme von Alkalien dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Monotolid.

Ber. für C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₂		Gefunden		
C	74.8	74.8	75.2	74.4 pCt.
H	6.7	6.7	6.9	6.9 »

XV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Orthotolylimidodiessigsäuremonotolid.

Hr. Bick erhitzte 1 Mol. des Monotoluides mit 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Nach der analogen Reaction in der Phenylgruppe hätte die Verbindung



entstehen müssen. Es resultirte ein dunkelbraunes Oel. Da dasselbe auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, wurde es im Vacuum destillirt. Das Destillat erstarrte theilweise und aus ihm wurden durch Aether farblose Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 245—246° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Chloroform. Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht auf das Piperazin, sondern auf Ditolylharnstoff



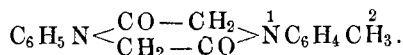
stimmten.

Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O		Gefunden	
C	75.0	75.2	pCt.
H	6.7	6.9	»

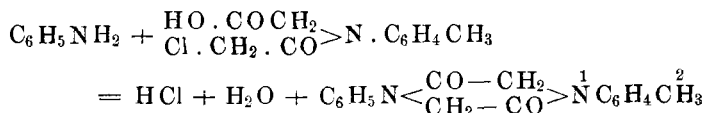
Die Verbindung ist in der That identisch mit dem Di-*o*-Tolylharnstoff, von welchem Neville und Winther den Schmp. 243°, Lachmann 250°, Barr 256°¹⁾ angeben.

Die Bildung der Substanz aus dem Tolid ist keine ganz glatte, indem bei der Destillation ein stark nach Carbylamin riechender Rückstand bleibt. Die Reaction zeigt jedenfalls wieder in auffallender Weise den Einfluss der Methylgruppe, welcher die Ringschliessung verhindert.

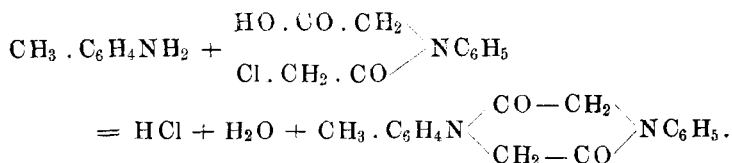
¹⁾ Vergl. Beilstein, II, S. 323.

XVI. Phenyl-*o*-tolyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin,

Diese Substanz wurde bereits von Abenius¹⁾ dargestellt und zwar durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetyl-*o*-tolylglycin:



Die an anderer Stelle entwickelten theoretischen Betrachtungen veranlassten uns zuzusehen, ob derselbe Körper entsteht, wenn man *o*-Toluidin auf Chloracetylphenylglycin im Sinne folgender Gleichung einwirken lässt:



Wir liessen daher gleiche Molekeln der beiden Ingredienzien bei Gegenwart der berechneten Menge Natriumacetat zur Bindung der abgespaltenen Chlorwasserstoffsäure in der Hitze auf einander einwirken und bekamen, nachdem das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht worden war, eine krystallinische Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol feine Nadeln darstellte, die bei 165 bis 166° schmolzen. Die Vergleichung der Eigenschaften dieser Substanz mit denjenigen, welche Abenius für das oben angeführte Piperazin beschreibt, liessen keinen Zweifel, dass die Verbindungen identisch waren. Es ist dies insofern wichtig, als in diesem Körper ein Repräsentant einer Verbindungsklasse vorliegt, in welcher zwei »asymmetrische« Stickstoffatome in einer geschlossenen Kette enthalten sind, von denen jedes ein anderes aromatisches Radical bindet.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., 40, 442.