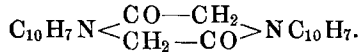


315. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate
des α - und β -Naphtylglycins.

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

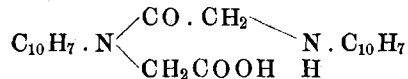
(Eingegangen am 21. Juni.)

XXII. α -Dinaphtyl- α - γ -diacipiperazin,



Wir haben im vorigen Jahre¹⁾ mitgetheilt, dass beim Erhitzen des α -Naphtylglycins auf 230° nicht das erwartete Piperazin, sondern das Anhydrid entstand und kündigten den Versuch an, die Synthesen des Piperazins mittelst Essigsäureanhydrid zu bewerkstelligen.

Hr. Stefanowsky, welcher dieses Piperazin weiter studiren wird, nahm gleiche Moleküle α -Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid, erhitzte 2—3 Stunden auf 200°, bis eine herausgenommene Probe sich in Ammoniak nicht mehr löste. Die Masse wurde dann mit Ammoniak gewaschen und hinterblieb als ein gelblich-grünes Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Durch nochmalige Krystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig wurde das Piperazin in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 275° schmolzen und alle Eigenschaften zeigten, welche mittlerweile von Abenius²⁾ für das aus Chloracetnaphtalid dargestellte mit unserem identische Piperazin beschrieben worden sind. Als das Piperazin (1 g) mit alkoholischem Kali (3 g in 30 g Alkohol) so lange erhitzt wurde, bis eine Probe mit Wasser keine Trübung mehr zeigte, und die Lösung eingedampft wurde, hinterblieb ein krystallinisches Kaliumsalz, welches in Wasser leicht löslich war und auf Zusatz von Salzsäure eine weisse Säure ausschied, welche kein Naphtylglycin, sondern jedenfalls die Spaltungssäure:



war, welche weiter untersucht werden soll. Auch das Verhalten des Piperazins gegen salpetrige Säure wird studirt.

XXIII. α -Naphtylimidodiessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$.

Hr. Leykin fand zunächst, dass aus 1 Mol. Naphtylamin und 2 Mol. Chloressigsäure auch bei längerem Erhitzen und bei Anwendung grösserer Mengen Chloressigsäure lediglich Naphtylglycin entstand.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1808.

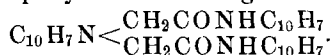
²⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 438.

Es wurde daher dieses letztere, welches man mit über 80 pCt. Ausbeute nach der von Jolles¹⁾ angegebenen Methode darstellen kann, mit 1 Mol. Monochloressigsäure und 1½ Mol. Natriumcarbonat 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und mit Salzsäure gefällt. Es schied sich ein Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die wiederum als Oel nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Säure wurde beim Uebergiessen mit Benzol, in welchem sie schwer löslich war, krystallinisch. Farblos wurde sie erhalten, als die concentrirte ätherische Lösung mit Benzol versetzt wurde. Dieses Präparat enthielt Krystallbenzol, welches sowohl durch die Analyse, als dadurch nachgewiesen wurde, dass die zum constanten Gewicht getrocknete Säure beim Erwärmen in der That Benzol abgab. Letzteres entweicht vollständig bei 100°.

Berechnet		Gefunden (exsiccator trocken)				
für C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ +C ₆ H ₆						
C	71.2	71.4	71.3	71.2	—	— pCt.
H	5.6	6.1	5.8	6.2	—	— »
N	4.2	—	—	—	4.7	4.6 »
Ber. für C ₁₄ H ₁₃ NO ₄		Gefunden (bei 100° getrocknet)				
C	64.9	64.8 pCt.				
H	5.0	5.2 »				

Sowohl die benzolhaltige als die bei 100° getrocknete Säure schmolz unter Gasentwicklung bei 133—133.5°. Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Xylol und Ligroin. Eisenchlorid färbt die Lösungen roth, braun, grün (beim Erwärmen).

XXIV. α-Naphtylimidodiessigsäuredinaphtalid,

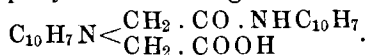


1 Mol. der zuvor erwähnten zweibasischen Säure und 1 Mol. Naphtylamin wurden 2 Stunden auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Ammoniak ausgezogen und der in Ammoniak unlösliche Theil, sowie die der Lösung mit Aether entzogenen Mengen aus Aether umkrystallisirt. Es hinterblieben farblose Krystalle, welche zwischen 200—202° schmelzen.

Ber. für C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₂		Gefunden	
C	80.2	80.6	79.8 pCt.
H	5.3	5.4	5.5 »

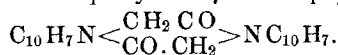
Dieses Dinaphtalid war löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, heissem Alkohol und Benzol; schwer löslich in Ligroin. Eisenchlorid färbte die Lösung roth.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2371.

XXV. α -Naphtylimidodiessigsäuremononaphthalid,

Aus der unter XXIV. erwähnten ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure einen rothgefärbten, öligen Niederschlag, welcher durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin fest wurde. Durch fractionirte Fällung gelang es, die Substanz fast farblos zu erhalten. Dieselbe konnte aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt werden und besass den Schmelzpunkt 197—199°. In Alkalien ist der Körper löslich. Beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzt er sich allmählich, wodurch der Schmelzpunkt niedriger wird.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C 75.0	74.3 pCt.
H 5.2	5.6 »

XXVI. β -Dinaphtyl- α - γ -diacipiperazin,

Hr. Tager stellte sich das β -Naphtylglycin anfangs nach der von O. Jolles¹⁾ angegebenen Methode dar, konnte darnach aber nur etwa 30 pCt. Ausbeute erzielen. Durch folgendes Verfahren gelang es, die Ausbeute auf 70 pCt. zu erhöhen.

Die Monochloressigsäure wurde in Wasser gelöst und mit gepulvertem Naphtylamin versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles geschmolzen war. Die dann auftretende dunkelrothe Lösung wurde noch in der Hitze mit Salzsäure versetzt und der entstandene Niederschlag unter weiterem Zusatz von Salzsäure in der Hitze in Lösung gebracht. Sodann wurde mit Natronlauge das überschüssige Naphtylamin gefällt und so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Schmelzpunktsbestimmung ergab, dass nur dieses zurückgeblieben war. Die alkalische Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und dann durch Schwefelsäure zersetzt.

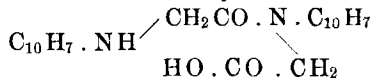
Das so erhaltene Glycin schmolz zwischen 130 und 136°. Will man dasselbe ganz rein haben, so dampft man die Lösung des Natronsalzes ein und fällt sie in concentrirtem Zustande mit Aether, welcher das Natronsalz in Form farbloser Krystalle ausscheidet. Das aus dem Natronsalz durch Schwefelsäure ausgeschiedene Glycin schmolz bei 133—136°. Zur Ueberführung in das Piperazin wurde das Glycin im Wasserstoffstrom allmählich auf 175°, zuletzt auf 220° erhitzt, dabei sublimirte ein Theil des Glycins und es verbreitete sich ein Geruch nach verbranntem Horn. Der Rückstand wurde gepulvert, mit Ammoniak ausgezogen, sodann mit Eisessig ausgekocht und zuletzt

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2371.

wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Es blieben farblose, stark glänzende Blättchen, welche erst oberhalb 360° sich zersetzten. Der Körper war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurde er aus Anilin umkrystallisirt und mit Aether gewaschen.

Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂		Gefunden				
C	78.7	78.6	78.5	78.4	—	— pCt.
H	4.9	5.3	5.2	5.4	—	— »
N	7.6	—	—	—	7.7	7.8 »

Beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kaliumhydratlösung ging das Piperazin in Lösung. Nach dem Verjagen des Alkohols und Aufnehmen in Wasser fällt Salzsäure einen weissen Körper, welcher an der Luft verharzte, im Vacuum getrocknet bei 103—105° schmolz. Die Substanz löste sich vollständig in Ammoniak und fiel auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Sie stellt jedenfalls die Spaltungssäure dar:



Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass sich das β -Naphtylglycin beim Erhitzen ganz anders verhält als das α -Derivat. Es wurden nun noch einige Versuche mit ersterem angestellt und dabei constatirt, dass Kohlensäure nicht abgespalten wird. Da die Ausbeute an Piperazin keine grosse war, so wurde zunächst quantitativ nachgewiesen, dass die Summe der Gewichte des Rückstandes und des abgespaltenen Wassers dem Gewicht des in Arbeit genommenen Glycins gleich kam, aber keine andere Verbindung sich verflüchtigt hatte. Die Ausbeute wurde erhöht, als zunächst im Kohlensäurestrom langsam auf 138° und allmählich auf 150° erhitzt wurde, so lange sich bei dieser Temperatur noch Wasserabspaltung bemerken liess. Nun wurde die Temperatur auf 175° gesteigert; hierbei schied sich sehr wenig Wasser ab, die Masse blieb flüssig und enthält wahrscheinlich in diesem Stadium das Anhydrid des Glycins. Als nach einer Viertelstunde die Temperatur auf 220° gesteigert wurde, erstarrte der Kolbeninhalt und war in das Piperazin verwandelt.

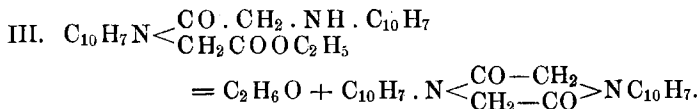
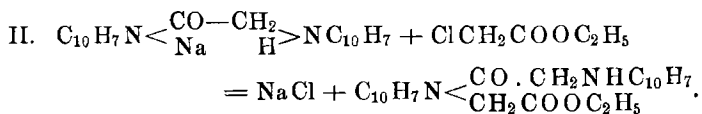
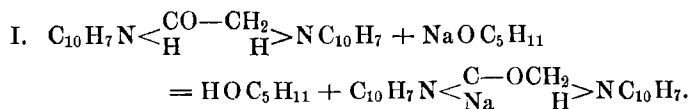
XXVII. Einwirkung von Chloressigester auf β -Naphtylglycinnaphtalid.

Das β -Naphtylglycinnaphtalid ist bereits von Cosiner¹⁾ beschrieben. Die von ihm angewendete Methode eignete sich jedoch nicht zur Reindarstellung grösserer Mengen, weswegen Hr. Rendel folgende Reinigung angewendet hat:

Das nach Cosiner dargestellte rohe Naphtalid wurde zur Entfernung der Schmierer am Rückflusskühler mit wenig Alkohol ausge-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 60.

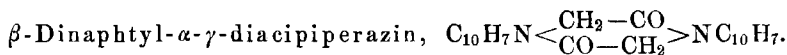
kocht und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Dabei hinterblieb eine kleine Menge farbloser Krystalle, welche zwischen 226—228° schmolzen und vermuthlich eine Acetylverbindung darstellen. Da das Naphtalid in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich war, wurde zu der im Folgenden beschriebenen Reaction Amylalkohol verwendet; dieselbe konnte nach folgenden Gleichungen α - γ -Diacipiperazin liefern.



Der Versuch ergab, dass die in II. und III. angegebenen Phasen nicht getrennt verfolgt werden konnten, sondern direct das Piperazin entstand.

Das Naphtalid wurde in Amylalkohol heiss gelöst und mit der berechneten Natriummenge versetzt. Die Lösung wurde auf 80° abgekühlt und dann die berechnete Menge Chloressigsäureäthylester zugegeben, dabei stieg die Temperatur auf 132°. Nachdem längere Zeit gekocht war, ergab Phenolphthaleïn neutrale Reaction; es wurde nunmehr der fast schwarz gefärbte Niederschlag abfiltrirt, mit Aether, Alkohol und heissem Wasser gewaschen, sodann mit Eisessig zur Entfernung unveränderten Naphtalides ausgekocht und aus Anilin umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle waren nach ihren Eigenschaften identisch mit dem erwarteten unter XXVI. beschriebenen



Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden				
C	78.7	78.9	79.0	78.8	78.6	— pCt.
H	4.9	5.1	5.0	4.8	5.2	— »
N	7.7	—	—	—	—	7.8 »

XXVIII. β -Naphtylglycin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

Hr. Rosenblum stellte durch eine grössere Reihe von Versuchen fest, wie sich das zu der von ihm ausgeführten unter XXIX. beschriebenen Reaction nothwendige Glycin am besten erhalten liesse,

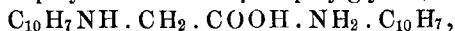
und gelangte schliesslich zu der auch von Hrn. Tager unter XXVI. mitgetheilten Methode. Da jedoch gerade die Unterschiede der primären Basen am prägnantesten in ihrem Verhalten zur Chloressigsäure bezw. der weiteren Zersetzung des Glycins sich documentiren, sollen hier noch einige Versuche angeführt werden.

Zunächst wurde constatirt, dass bei directer Einwirkung von einem Ueberschuss an Chloressigsäure lediglich das Glycin und nicht die zweibasische Säure



sich bildet.

Als gleiche Moleküle Naphtylamin, Chloressigsäure und Natriumacetat bis zur vollständigen Schmelzung auf 105° erhitzt und sodann nach Zusatz von Wasser weiter auf die angegebene Temperatur erhitzt wurden, schied sich ein röthlichbraunes Oel ab, welches mit Wasser gewaschen wurde. Aus dem (sauren) Wasser schied sich beim Erkalten unverändertes Naphtylamin ab. Der Rückstand wurde theils mit Wasser, theils mit verdünntem Alkohol weiter ausgekocht und lieferte beim Erkalten der Lösungen Krystalle, welche zwischen 115° und 116° schmolzen, in Alkalien unlöslich waren und selbst von concentrirter Natronlauge nicht angegriffen wurden. Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, welche O. Jolles¹⁾ für das von ihm dargestellte β -Naphtylaminsalz des β -Naphtylglycins,



angiebt. Dieses auffallende Verhalten des Glycins, mit β -Naphtylamin ein so beständiges Salz (dasselbe wird erst durch Salzsäure zersetzt) zu bilden, gab O. Jolles Veranlassung, zur Darstellung des Glycins einen Ueberschuss von Naphtylamin zu verwenden. Durch Anwendung des Natriumsalzes gelang es jedoch Hrn. Rosenblum, die Ausbeute wie oben angegeben wesentlich zu erhöhen.

XXIX. β -Naphtylimidodiessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \begin{matrix} < \text{CH}_2\text{COOH} \\ < \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$

10 g Glycin wurden mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in Lösung gebracht und mit der ebenfalls in Wasser gelösten Chloressigsäure unter fortwährendem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers auf 130 — 150° während zweier Stunden erhitzt. Die kalt filtrirte Lösung des Natriumsalzes wurde fractionirt mit Salzsäure gefällt und gab einen in Alkalien leicht löslichen harzigen Niederschlag, welcher durch Lösen in Ammoniumcarbonat und Fällen mit Salzsäure fester und heller wurde und sich zwischen 160 und 163° zersetzte. Da die Trennung von den Schmierern eine sehr mühsame war, wurde die Darstellung des Körpers sowohl ohne Wasserzusatz, als bei Gegen-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2372.

wart von Alkohol in der Druckflasche und im Einschmelzrohr, und auch mit Natriumacetat bei verschiedenen Temperaturen versucht, führte aber zu den gleichen Producten.

Um ein zur weiteren Verwendung genügend reines Präparat (40 pCt. Ausbeute) zu erhalten, muss die Schmelze nach dem Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure mit Aether tüchtig ausgewaschen werden, dann, nach vollständiger Entfernung der Schmierer, in Ammoniumcarbonat gelöst und durch Salzsäure gefällt werden. Das Präparat ist dann nahezu farblos und zersetzt sich zwischen 175 und 179°.

Zur Erlangung eines analysenreinen Productes wurde die Substanz in Aceton gelöst und mit Ligroïn gefällt. Die beim Reiben mit dem Glasstabe sich ansetzenden Krystalle wurden in Ammoniumcarbonat gelöst und mit Knochenkohle längere Zeit gekocht. Aus dem Filtrat fällte Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft sich bald färbte, im Vacuum getrocknet den auch bei weiterer Reinigung constant bleibenden Zersetzungspunkt 182° aufwies. Nach dem Umkrystallisiren aus Aethylenbromid wurde die Säure analysirt:

Ber. für $C_{14}H_{14}NO_4$		Gefunden				
C	64.9	65.2	65.1	65.3	—	— pCt.
H	5.0	5.2	5.2	5.2	—	»
N	5.4	—	—	—	5.9	5.7 »

Die Säure löst sich ausser in fixen und kohlen-sauren Alkalien in Alkohol, Aceton und heissem Aethylenbromid; schwer löslich ist sie in Aether, Chloroform und Xylol, unlöslich in Ligroïn, Benzol, verdünnter und concentrirter Salzsäure. Ihre Lösungen fluoresciren intensiv blauviolett.

316. O. Nastvogél: Weitere Beiträge zur Kenntniss der α -Anilidopropionsäure und α -Anilidonormalbuttersäure.

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

(Eingegangen am 21. Juni).

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte¹⁾ habe ich bereits eine kurze Mittheilung über diese beiden Anilidosäuren, sowie deren Umwandlung in Piperazine gegeben. Ich bin heute, nachdem ich meine Untersuchungen im grösseren Massstabe wiederholt und vervollständigt habe, im Stande, im Detail hierüber referiren zu können.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1792.