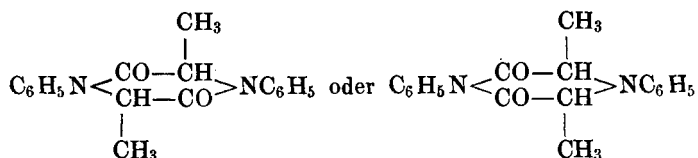


7. Bei keinem der bis jetzt ausgeführten Umwandlungsversuche wurde das Piperazin vom Schmelzpunkt 183.5° als resultierend beobachtet.

Die Annahme, dass eines oder zwei dieser Piperazine nicht α - γ -, sondern etwa α - δ -diaci-Verbindungen sind,



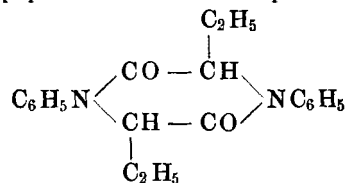
ist zwar mit der Entstehungsweise sowie dem Verhalten derartiger Körper und der daraus derivirenden Spaltungssäuren nicht recht vereinbar, jedoch soll durch Darstellung der Structurisomeren auch diesem Einwand begegnet werden.

318. O. Nastvogel: Ueber Diphenyl- α - γ -diäthyl- β - δ -diaci-piperazine.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XL. Spaltung des Diphenyl- α - γ -diäthyl- β - δ -diaci-piperazins vom Schmp. 260° .



8 g dieses Piperazins wurden mit 24 g Kaliumhydrat und 200 ccm Alkohol am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom gekocht. Nach vier Stunden etwa ist die Spaltung beendet; nachdem man ungefähr das gleiche Volum Wasser zugegeben, wird der Alkohol verdampft. Das sich etwa ausscheidende ölige Kalisalz wird in Wasser gelöst und die Salzlösung bis zur Tropäolinreaction mit verdünnter Salz-

säure versetzt. Hierbei scheidet sich eine gelblich gefärbte harzige Säure aus, welche von Aether aufgenommen und mit Petroläther in Fractionen zerlegt, zuletzt als farbloses Harz erhalten wird, welches im Vacuumexsiccator von dem Rest des Lösungsmittels befreit, fest wurde. Diese Substanz zeigte keinen genauen Schmelzpunkt, sondern beginnt schon über 40° zu erweichen und ist bis 80° völlig geschmolzen. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die oben gegebene Formel stimmen.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_3$	Gefunden
C	70.58	70.25 pCt.
H	7.06	7.28 »

Die Säure zeigt dieselbe Löslichkeit wie die der Methylreihe. Ihre Alkalisalze sind ebenfalls ölig. Ich halte sie für ein Gemenge von Isomeren, was auch meine späteren Beobachtungen zu bestätigen scheinen. Eine Trennung der Säuren selbst ist kaum durchzuführen. Vielleicht gelingt eine solche durch Vermittlung ihrer Derivate.

Ueberführung des Diphenyldiäthylodiacipiperazins vom Schmp. 260° in das Isomere vom Schmp. 145° (uncorr.).

Wird die Aetherlösung des bei der Spaltung entstandenen alkalilöslichen Products verdunstet, so hinterbleibt ein gelbgefärbtes Harz. Dieses wird so lange auf 120° erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr zu bemerken ist. Die Masse wird mit Aether angerieben und der Rückstand mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht, der in Alkohol ungelöste Theil erweist sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform als reines hochschmelzendes Piperazin vom Schmelzpunkt 260°.

Aus dem verdünnten Alkohol schiessen jedoch schon nach kurzer Zeit 1—2 cm lange farblose Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 145° glatt schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Die erhaltenen Zahlen zeigen ebenfalls die Zusammensetzung eines Diphenyldiäthylodiacipiperazins.

	Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.	III.
C	74.53	74.35	74.59	— pCt.
H	6.83	6.93	7.03	— »
N	8.7	—	—	8.82 »

Dieses Isomere ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, leichter in hochsiedendem heissem Ligroin und in Aether; von den übrigen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen.

XLI. Einwirkung von Kali auf das Diphenyldiäthyl-
diacipiperazin vom Schmp. 145^o, Umwandlung dieses
Piperazins in das vom Schmp. 260^o.

2 g Piperazin wurden mit 5 g Kaliumhydrat in etwa 40 ccm 50procentigen Alkohols unter Rückfluss erhitzt. Nach einigen Minuten schon verändern sich die Krystalle, der Kolbeninhalt beginnt zu stossen und es scheint nichts in Lösung zu gehen, obwohl sich das angewandte Piperazin sehr leicht in verdünntem Alkohol löst.

Eine Schmelzpunktprobe überzeugte mich, dass das Piperazin vom Schmelzpunkt 145^o in so kurzer Zeit in das vom Schmelzpunkt 260^o übergegangen war, und zwar konnten nach dem Verjagen des Alkohols nahezu wieder 2 g dieser Substanz isolirt werden. Es war somit der Uebergang beider Piperazine in einander geglückt. Löst man das Piperazin vorher in Alkohol und giebt dann Alkali zu, so ist das Resultat dasselbe. Von einer Spaltung mit anderen Reagentien wurde vor der Hand Abstand genommen und diese merkwürdige Umwandlung, welche ebenso vollständig, nur etwas langsamer in wässrigem Kali vor sich geht, für den Nachweis des niedrigschmelzenden Isomeren in der Reactionsmasse benutzt.

Ich erwähnte oben, dass der Alkohol, mit dem das in Ammoniak ungelöste Harz der Reactionsmasse erwärmt war, auf Zusatz von Kaliumhydrat noch beträchtliche Mengen Piperazin vom Schmelzpunkt 260^o abschied, wofür ich damals keine rechte Erklärung fand. Nach der oben beschriebenen Beobachtung war ich der festen Ueberzeugung, dass dieses niedrigschmelzende Piperazin auch in der Reactionsmasse zu finden ist.

Zur Beantwortung dieser Frage konnte mir leider nur noch der Theil des primären Reactionsproductes dienen, den ich mit Aether der ammoniakalischen Lösung entzogen hatte.

Die Fraction Schmelzpunkt 140^o—160^o, aus welcher das sub XXXV beschriebene Product isolirt wurde, musste das Piperazin vom Schmelzpunkt 145^o enthalten. Die mannigfachsten Fractionirungsversuche waren erfolglos. Löst man jedoch eine geringe Menge dieser Fraction in Alkohol und giebt etwas Kaliumhydrat zu, so fällt schon nach kurzem Erwärmen das bei 260^o schmelzende Piperazin aus. Ich glaube dadurch den Nachweis erbracht zu haben, dass das niedrigschmelzende Piperazin in der primären Reactionsmasse enthalten ist, es müsste denn sein, dass in derselben Fraction noch ein Körper enthalten ist, der dieselbe Umwandlung erleidet.

Nachallem ist ersichtlich, dass der Alkohol, mit dem das in Ammoniak ungelöste Harz erwärmt war, bedeutende Menge des niedrigschmelzenden Piperazins gelöst hatte und dass ferner diese mit Kaliumhydrat versetzte alkoholische Lösung am besten Aufschluss

geben konnte über das sub XXXV erwähnte Product vom Schmelzpunkt 163°, von dem ich nur sehr geringe Mengen aus dem primären Reactionsproduct isoliren konnte.

Dieses liess sich, wie schon gesagt, mit Kaliumhydrat spalten. Wenn sich nun eine Spaltungssäure aus der erwähnten alkalischen Lösung isoliren liess, so konnte man hoffen, vielleicht durch Erhitzen dieser zu einem Piperazin zu gelangen.

In allerjüngster Zeit habe ich nun auch Versuche nach dieser Richtung angestellt. Die alkalische Lösung wurde so lange erhitzt, bis sich nach dem Verdampfen des Alkohols alles in Wasser löst. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die dunkelgefärbte Lösung ausgeäthert und nach Abheben des Aethers mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaction versetzt; hierbei scheidet sich eine braun gefärbte harzige Säure aus. Diese wird mit Aether aufgenommen und dieser verdunstet. Der Rückstand wird nun auf 120° bis zum Ende der Wasserabspaltung erhitzt. Die erhärtete Masse zeigt krystallinische Structur.

Nachdem mit Ammoniak gewaschen, wird der getrocknete Rückstand mit Aether angerieben und verschiedene Male aus 50 procentigem Alkohol und schliesslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Product scheidet sich in farblosen glänzenden flachen Nadeln aus, welche jedoch keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigen; derselbe liegt zwischen 194 und 200°. Von einer wesentlichen Beimengung an hochschmelzenden Piperazin vom Schmelzpunkt 260° kann keine Rede sein, da sich das Product sehr leicht in verdünntem Alkohol beim Kochen löst. Eine vorläufige Analyse gab Zahlen, die wiederum auf ein Diphenyl-diäthyl-diacipiperazin stimmen:

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden
C 74.53	74.28 pCt.
H 6.83	6.83 »

Ob und in welchem Zusammenhang diese Verbindung mit dem sub XXXV genannten Product steht, soll durch weitere Versuche klar gestellt werden, ferner soll auch hier durch Darstellung der möglichen Structurisomeren der Beweis für die Natur dieser Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung erbracht werden.