

320. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Aethylen-*o*-ditolyldiamin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

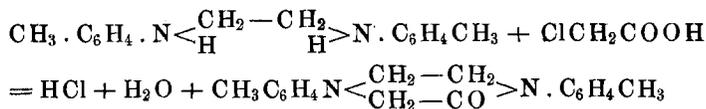
XLIX. Einwirkung von Chloressigsäure auf das Aethylen-orthoditolyldiamin,  $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\overset{1}{\text{N}}\text{H} \cdot \overset{2}{\text{C}}_6\text{H}_4\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3$ .

Die seither bekannt gewordenen Methoden zur Darstellung dieses Körpers ergeben höchstens eine Ausbeute von 10 pCt. Hr. Schiltow ist es gelungen, die Ausbeute auf 50 pCt. zu steigern, indem er folgendermaassen verfuhr:

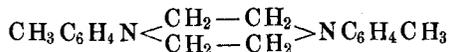
50 g *o*-Toluidin, 25 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben auf 120–125° erhitzt, sodann 44 g Aethylenbromid zugefügt und 15 Minuten unter Umrühren am Rückflusskühler auf 140° erhitzt.

Nachdem das Aufschäumen der Schmelze vorüber war, wurde die Masse mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis die vorgelegte verdünnte Essigsäure die destillirenden Oele nicht mehr auflöste. Die zurückgebliebene Masse wurde im Scheidetrichter getrennt und das Oel in kochendem 80 procentigen Alkohol gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Aethylenditolyldiamin schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 71° und wurde weiter verwendet.

10 g dieser Base wurden mit 3.4 g Chloressigsäure, 3.4 g trockenem Natriumacetat im Oelbad erhitzt. Bei 130° begann die Reaction, welche durch anderthalbstündiges Erwärmen auf 160° vollendet wurde. Die Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, dann mit wenig Alkohol zur Entfernung von geringen Schmierern übergossen, gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach viermaligem Umkrystallisiren bei 153.5–154.5°. Diese in feinen Nadeln krystallisirende Substanz gab jedoch bei der Analyse Zahlen, welche nicht auf das nach der Gleichung



erwartete Monoacipiperazin, sondern auf das sauerstofffreie Ditolyldipiperazin



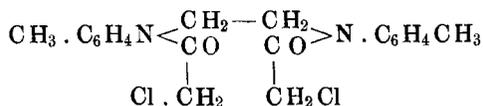
stimmten.

Berechnet		Gefunden			
für	für				
C <sub>18</sub> 77.1	C <sub>18</sub> 81.2	81.2	81.1	80.7	80.8 — — pCt.
H <sub>20</sub> 7.1	H <sub>22</sub> 8.3	8.3	8.1	8.3	8.4 — — »
N <sub>2</sub> 10.0	N <sub>2</sub> 10.5	—	—	—	— 10.1 10.3 »
O 5.8	—				

Das Auftreten dieser Base hätte nichts Befremdendes, da auch bei der Phenylverbindung das Hydropiazin als Nebenproduct entsteht, während aber dieses identisch war mit dem direct gewonnenen, liegt hier eine bedeutende Differenz in den Eigenschaften vor. Das aus Orthotoluidin und Aethylenbromid direct gewonnene Product krystallisirt ganz anders und schmilzt bei 174°, also 20° höher als diese Verbindung. Welcher Art die hier scheinbar vorliegende Isomerie ist, soll an anderer Stelle erörtert und durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Hr. Bergmann, welcher diese Arbeit fortsetzt, bekam denselben Körper und daneben das bei 174° schmelzende Ditolylpiperazin. Er versuchte nun auf dem im Folgenden beschriebenen Wege die Synthese des Monoacipiperazins zu erreichen, begegnete aber auch dabei einem abnormen Verhalten.

#### L. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Aethylen-*o*-ditolyamin.

Das Aethylenditolyldiamin wurde in Benzol gelöst und tropfenweise mit in Benzol gelöstem Chloracetylchlorid versetzt. Dabei schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, welcher abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Derselbe schmolz zwischen 211 und 212° und erwies sich als chlorhaltig. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel eines Dichloracetylditolyldiamidoäthans sprachen:



Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Gefunden			
C 61.1	59.9	60.6	—	—	pCt.
H 5.6	5.5	6.7	—	—	»
Cl 18.1	—	—	18.0	18.0	»

Dass die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas abweichen, ist leider bei der Verbrennung dieser Chlor und Stickstoff enthaltenden Körper schwer zu vermeiden, wie dies auch Abenius<sup>1)</sup> und wir selbst an anderen Körpern erfahren haben.

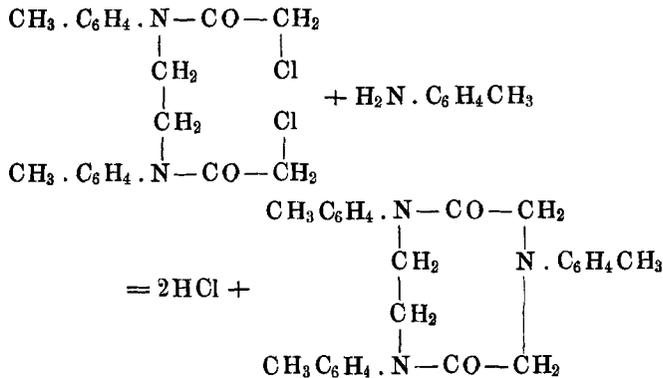
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 41, 84.

Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol gut, in Aether fast nicht löslich.

Neben diesem Product traten noch bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen niedriger schmelzende braungefärbte Fractionen vom Schmelzpunkt 160—210° und Schmieren auf.

LI. Einwirkung von *o*-Toluidin auf das Dichloracetyl-ditolylamidoäthan.

Die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction:



hätte zu einem Körper führen müssen, welcher 3 »asymmetrische« Stickstoffatome im Ring gebunden enthält. Der Process verlief jedoch in anderem Sinne.

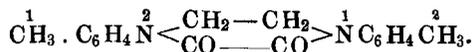
Das Gemisch des Chlorproductes, Orthotoluidins und des Natriumacetates wurde eine Stunde lang auf seine Schmelztemperatur erhitzt. Dabei entstand eine zähe Masse, welche zunächst mit Wasser ausgekocht und dann zur Entfernung der Schmieren mit 40 procentigem Alkohol behandelt wurde. Die zurückbleibende feste Masse wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 188—189° erhalten. Nach den Analysenresultaten liegt:

Glycolsäure-*o*-tolid,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  vor.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gefunden	
C	65.4	65.8	65.8 pCt.
H	6.7	6.5	6.7 »

Wir wollen nun aus Toluidin und Glycolid diese Verbindung darstellen, um jeden Zweifel an ihrer Constitution zu beseitigen. Die Bildung dieser Substanz aus den oben angegebenen Ingredienzien ist jedenfalls auf eine tiefer eingreifende Zersetzung zurückzuführen, deren Natur erst durch das Studium der Nebenproducte aufgeklärt werden kann.

III. Spaltung des *o*-Ditolyl- $\alpha$ - $\beta$ -diacipiperazins durch Alkalien.



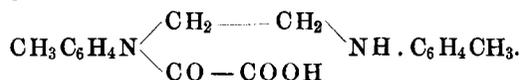
Hr. Ljwow hat die Ausbeute an diesem Körper auf 50 pCt. gesteigert, indem er auf 1 Molekül der als Ausgangsmaterial dienenden secundären Base 4 Moleküle Oxalsäure (wasserfrei) nahm und auf 170° während 2 Stunden erhitzte. Die Masse wurde zuerst violett, dann blau und grün, schliesslich gelb. Die weitere Aufarbeitung war die früher<sup>1)</sup> angegebene.

Um die Beständigkeit des Piperazins zu charakterisiren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Die Substanz wurde mit der einem Molekül Kaliumhydrat entsprechenden Menge Lauge in einer Concentration von 1 : 20 Wasser auf 120° eine Stunde lang erhitzt, ohne dass eine Veränderung eintrat. In der alkalischen Lösung war keine Säure nachzuweisen, der unlösliche Theil war das Ausgangsmaterial.

2. Dasselbe Resultat wurde durch 10procentige und selbst durch 20 procentige Kalilauge erzielt, auch als letztere in bedeutendem Ueberschuss angewendet wurde. Speciell wurde stets auch auf Oxalsäure geprüft, aber ohne Erfolg.

3. Das Piperazin wurde mit 1 Mol. Kaliumhydrat in 10procentiger alkoholischer Lösung zwei Stunden lang gekocht, wobei alles in Lösung ging. Der nach dem Verdampfen des Alkohols gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen in Aether gelöst, mit Ligroïn fractionirt gefällt in einen krystallinischen Körper übergang, welcher bei 100° unter Zersetzung schmolz. Die Substanz ist in Ammoniumcarbonat löslich, also jedenfalls die



Von einer Analyse musste Abstand genommen werden, da die Säure schon im Exsiccator Wasser abgab und sich in das Piperazin zurückverwandelte. Versuche, die Calcium-, Strontium- und Kupfersalze darzustellen, ergaben schlechte Resultate. Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die frisch gefällte Säure in kohlenstofffreiem Ammoniak gelöst, mit Baryumchlorid versetzt und auf dem Wasserbad concentrirt. Dabei schied sich ein violett gefärbtes Oel aus, welches abgeschieden, in Chloroform gelöst und mit Ligroïn gefällt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1805.

wurde. Die so erhaltene ölige Fällung wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ligroin übergossen. Dadurch wurde das Salz fest und konnte gepulvert werden, aber die violette Farbe war nicht vollständig zu entfernen.

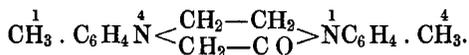
Die Analyse ergab, dass das Salz krystallwasserhaltig war. Die Wasserbestimmung konnte nicht vollständig durchgeführt werden, da die Substanz bei 100° noch nicht alles Wasser abgibt, bei höherer Temperatur sich jedoch zersetzt. Die Baryumbestimmungen sind von zwei verschiedenen Fractionen der Fällung mit Ligroin gemacht.

	Berechnet	Gefunden im vacuumtrockenen Salz	
für Ba(C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 10H <sub>2</sub> O		I.	II.
Ba	14.6	14.5	14.2 pCt.
	Berechnet	Gefunden im bei 100° getrockneten Salz	
für Ba(C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 8H <sub>2</sub> O			
Ba	15.2	15.8	15.5 pCt.

### 321. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Aethylen-*p*-ditolyl- und $\alpha$ -dinaphtyldiamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 21. Juni.)

#### LIII. Spaltung des Paraditolylmonoacipiperazins durch Alkali,



Hr. Schtschepetilnikow fand, dass das als Ausgangsmaterial dienende Aethylenditolyldiamin aus Toluidin, Aethylenbromid und Natriumcarbonat nur mit 20—30 pCt. Ausbeute gewonnen werden konnte und verwendete daher die von Gretillat<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode, indem er 4 Moleküle Base und 1 Molekül Aethylenbromid auf 120—140° erhitze. Dadurch erhielt er 50 pCt. der secundären Base. Aus dieser Base wurde durch Einwirkung von Chloressigsäure und Natriumacetat am Kühler bei 175—180° das früher beschriebene Monoacipiperazin<sup>2)</sup> dargestellt.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1873, 698.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1785.