

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.

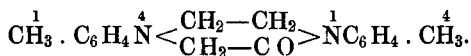
Die Analyse ergab, dass das Salz krystallwasserhaltig war. Die Wasserbestimmung konnte nicht vollständig durchgeführt werden, da die Substanz bei 100° noch nicht alles Wasser abgibt, bei höherer Temperatur sich jedoch zersetzt. Die Baryumbestimmungen sind von zwei verschiedenen Fractionen der Fällung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

	Berechnet	Gefunden im vacuumtrockenen Salz	
für Ba(C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₃) ₂ + 10H ₂ O		I.	II.
Ba	14.6	14.5	14.2 pCt.
	Berechnet	Gefunden im bei 100° getrockneten Salz	
für Ba(C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₃) + 8H ₂ 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 α -dinaphtyldiamin.

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

LIII. Spaltung des Paraditolylmonoacipiperazins durch Alkali,



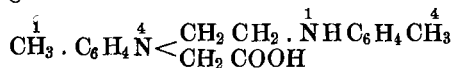
Hr. Schtschepetilnikow fand, dass das als Ausgangsmaterial dienende Aethylen-ditolyldiamin aus Toluidin, Aethylenbromid und Natriumcarbonat nur mit 20—30 pCt. Ausbeute gewonnen werden konnte und verwendete daher die von Gretillat¹⁾ vorgeschlagene Methode, indem er 4 Moleküle Base und 1 Molekül Aethylenbromid 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 Monoacipiperazin²⁾ dargestellt.

¹⁾ Jahresbericht der Chemie 1873, 698.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1785.

Gegen wässriges Alkali war das Piperazin sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses der Lauge selbst bei längerem Kochen beständig.

Durch alkoholisches Kaliumhydrat dagegen wurde es gespalten, jedoch auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses nie vollständig. Der ungelöst gebliebene Theil hatte verschiedene Schmelzpunkte: bei Anwendung einer Molekel Kaliumhydrat war er unzersetztes Monoacipiperazin, bei Verwendung von 5 Molekeln zeigte er den Schmelzpunkt 188°, war also vermuthlich Ditolylpiperazin. Letzteres entsteht nämlich bei der Darstellung des Monoacipiperazins als Nebenproduct und war vermuthlich von dem zur Spaltung verwendeten Präparate nicht vollständig getrennt. Auch die hier erhaltene Spaltungssäure



fiel anfangs harzig und ging sehr rasch in das Piperazin wieder über, sofort geschah dies beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

Von einer Reindarstellung wurde unter diesen Umständen abgesehen und das Baryumsalz der Säure aus der Ammonsalzlösung durch Chlorbaryum gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe enthält Krystallwasser, welches nur zum Theil bei 100° entweicht.

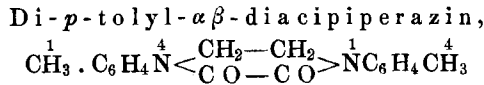
Berechnet	Gefunden im
für Ba(C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₂) ₂ + 4 H ₂ O	vacuumtrockenen Salz
Ba 17.1	16.9 pCt.
Berechnet	Gefunden im
für Ba(C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₂) ₂ + 2 H ₂ O	bei 100° getrockneten Salz
Ba 17.9	17.6 pCt.

LIV. Einwirkung von salpetriger Säure auf das *p*-Ditolylmonacipiperazin.

Hr. Salkind erhielt das Piperazin nach der zuvor beschriebenen Methode mit 70 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Piperazin wurde in Eisessig gelöst und portionenweise mit feingepulvertem Kaliumnitrit versetzt und dabei die Temperatur nicht über 17° steigen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein braungelber Niederschlag, welcher zwischen 228 und 240° schmolz. Er wurde aus heissem Aceton umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus 60 procentigem Alkohol in Form stark glänzender, farbloser Blättchen erhalten wurden, welche bei 263° schmolzen. Dieselben waren in Anilin, Eisessig, Aceton, Chloroform, concentrirter Salpetersäure, concentrirter Salzsäure und Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff, Xylol, Aether,

Benzol, verdünnter Schwefelsäure, heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser, verdünnter Salpetersäure und Ligroin garnicht löslich. Nach der Analyse lag ein Diacipiperazin vor und zwar war dies, wie die im folgenden Kapitel beschriebenen Versuche ergaben, das



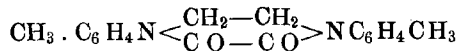
Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C 73.5	73.5	73.6	—	—	pCt.
H 6.1	6.8	6.5	—	—	»
N 9.5	—	—	9.8	9.7	»

Aus 10 g Piperazin waren 3 g dieses Körpers erhalten worden.

Die Acetonmutterlauge dieses Körpers gab beim Einengen röthliche Krystalle, welche zwischen 171 und 174° schmolzen und die Liebermann'sche Reaction zeigten.

LV. Oxydation des *p*-Ditolylmonoacipiperazins.

Hr. Marein goss in die auf 20° abgekühlte Lösung des Piperazins in Eisessig eine Eisessiglösung von Chromsäure und erhielt unter fortwährender Kühlung auf Wasserzusatz einen fast schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Nach 5maligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt bei 263° constant geworden. Die Analyse ergab die für die Formel:

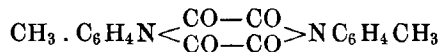


berechneten Werthe:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
	C 73.5	73.8
H 6.1	6.0	6.0 »

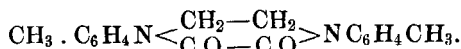
Durch Spaltung dieses Piperazins mit alkoholischer Kaliumhydratlösung wurde (s. das folgende Kapitel) Aethylenditolylidiamin (Schmelzpunkt 97.5°) und Oxalsäure gefunden. Dieselben Spaltungsproducte gab das sub LIV. beschriebene Diacipiperazin, so dass die beiden, da auch alle übrigen Eigenschaften übereinstimmten, als identisch angesehen werden müssen.

Dieses Diacipiperazin konnte durch Chromsäure in einer Lösung von Essigsäureanhydrid weiter oxydirt werden. Es entstand dabei eine Substanz, welche nach dem Auswaschen mit heissem Eisessig bei 300° noch nicht schmolz. Dieselbe stellt vermuthlich das Tetracipiperazin:



dar. Durch *p*-Toluidin erleidet der Körper eine Spaltung in niedriger schmelzende Producte, unter denen das erwartete Oxatolid allerdings bis jetzt noch nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

LVI. Spaltung des Paraditolyl- $\alpha\beta$ -diacipiperazins durch Alkalien,

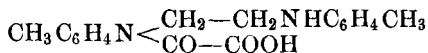


Zur Zeit, als Hr. Barkan diese Aufgabe unternahm, war das Diacipiperazin noch nicht nach den zuvor beschriebenen Methoden erhalten worden. Er stellte sich dasselbe dar durch Einwirkung von Oxalsäure auf das Aethylenditolyldiamin. Da das zuerst durch Zusammengiessen von alkoholischen Lösungen der beiden Substanzen sich bildende oxalsaure Salz, dessen Zersetzungspunkt bei 190° lag, nur wenig Piperazin beim Erhitzen lieferte, wurde die secundäre Base mit 4 Molekülen wasserfreier Oxalsäure auf 230° erhitzt und die erhaltene glasartige Masse mit Wasser behandelt, sodann zur Entfernung der Schmierer mit Aether ausgewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 263° . Die Ausbeute betrug 40 pCt. Die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Verbindung waren die sub LIV. angegeben.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden		
C	73.5	72.8	72.8	—	— pCt.
H	6.1	6.3	6.3	—	— »
N	9.5	—	—	9.3	9.7 »

Auch dieses Piperazin wurde durch wässrige Kalilauge nicht gespalten.

Durch alkoholisches Kaliumhydrat im Ueberschuss wurde oxalsaures Salz und Aethylenditolyldiamin erhalten. Diese Spaltung findet in gewissem Grade auch statt, wenn nur 1 Molekül Kaliumhydrat genommen wird. Dabei entsteht aber das Kaliumsalz einer anderen organischen Säure, welche durch Salzsäure gefällt werden kann. Dieselbe ist nach all ihren Eigenschaften jedenfalls die Verbindung:



Sie wurde durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in der Kälte in Form farbloser Krystalle erhalten, welche sich bei 135° zersetzten und erst bei 197° vollständig geschmolzen waren. Beim Kochen mit Eisessig ging die Säure in das ursprüngliche Piperazin wieder über. Die Salze krystallisirten meist schlecht, nur das Natrium- salz konnte in farblosen Krystallen erhalten werden, als die Lösung der Säure in Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde.

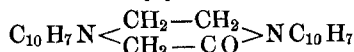
LVII. Einwirkung von Monochloressigsäure auf Aethylen- α -dinaphtyldiamin, $C_{10}H_7NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Die secundäre Base wurde nach der von Reuter ¹⁾ angegebenen Methode gewonnen. Da das Verfahren ziemlich umständlich war und eine geringe Ausbeute ergab, stellte sich Hr. Malkin die Base mit 40 pCt. Ausbeute nach folgender Methode dar:

50 g α -Naphtylamin und 19 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden verrieben und auf 130° erwärmt. Dann wurde am Rückflusskühler durch einen Scheidetrichter 33 g Aethylenbromid unter beständigem Schütteln nach und nach zugegeben. Nach etwa 20 Minuten, während welcher die Temperatur nicht über 140° steigen durfte, erstarre der Kolbeninhalt. Die Masse wurde mit Wasser in der Hitze ausgewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst; die sich in der Kälte beim Reiben mit dem Glasstab absetzenden Krystalle zeigten nach abermaliger Krystallisation aus Alkohol den auch von Reuter angegebenen Schmelzpunkt 127° .

3 g dieser Base wurden mit 0.78 g Natriumacetat und 0.9 g Monochloressigsäure 2 Stunden auf 170° am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde die Masse einmal mit heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, hierauf mit reinem Wasser ausgekocht und die zurückbleibende gelbe amorphe Masse mit Aether tüchtig durchgerieben. Dadurch ging sie in ein grünes krystallinisches Pulver über, welches nach dem Auswaschen mit Aether bei $221-223^\circ$ schmolz. Bei den Wiederholungen des Versuches wurde die Zeit und die Reactionstemperatur zwischen 140 und 190° variirt und es ergab sich als höchste Ausbeute 30 pCt., wenn die Temperatur eine halbe Stunde auf 165° gehalten wurde.

Die Substanz war unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Xylol, Alkohol, Aether und Aethylenbromid, leicht löslich in Eisessig und Anilin. Bei dem Versuch dieselbe aus Eisessig umzukrystallisiren, ergab sich die merkwürdige Beobachtung, dass der Körper dadurch zersetzt wurde. Ebenso zersetzte heisses Anilin die Substanz und regenerirte daraus das Aethylendinaphtyldiamin (Schmp. 127°). Dadurch war der Verdacht erweckt, dass garnicht das erwartete Monoacipiperazin:



vorliege und die noch gefärbten Krystalle wurden nun zur Analyse in frisch destillirtem Phenol gelöst und mit Ligroin aus dieser Lösung gefällt.

Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation und Waschen mit Aether wurde der Körper analysenrein. Die Substanz enthielt

¹⁾ Diese Berichte VIII, 23.

Chlor und gab nur bei sehr sorgfältig ausgeführten Verbrennungen mit vorgelegten langen Kupferspiralen und Bleichromat übereinstimmende Zahlen, welche den Körper als salzsaures Aethylendinaphtyldiamin erkennen liessen:

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl$		Gefunden		
C	76.0	75.9	76.0	76.0 pCt.
H	6.0	6.6	6.3	6.3 »

Die Einwirkung von Oxalsäure auf die secundäre Base ist im Gange, ebenso die Reaction zwischen Chloressigsäure und Aethylen- β -dinaphtyldiamin.

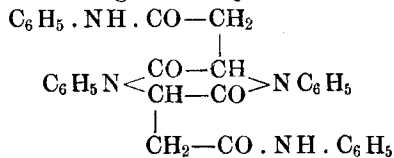
322. C. A. Bischoff und O. Nastvogel:

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Aepfelsäure.

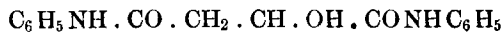
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

LVIII. Einwirkung von Aepfelsäure auf Anilin:



Hr. Wisiroff stellte sich Aepfelsäuredianilid aus 2 Mol. Anilin und $1\frac{1}{2}$ Mol. Aepfelsäure dar. Erhitzt man länger als 2 Stunden und über 175° , so ist der Körper unrein. Bei den angegebenen Bedingungen jedoch bekommt man ihn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in blättrigen, farblosen Krystallen, und die Ausbeute betrug 95 pCt. Dianilid aus 100 g Anilin. Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei 197° , während Arppe¹⁾ den Schmelzpunkt 175° angiebt. Die Zerlegung in 5 Fractionen, welche alle denselben Schmelzpunkt zeigten, und die Elementaranalyse liessen keinen Zweifel, dass das Dianilid der Aepfelsäure



vorlag

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 106.