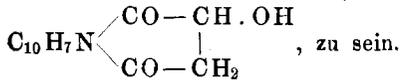


gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und schmolz je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung bei 260 oder 263°.

Ber. für C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₃		Gefunden		
C	75.0	75.3	74.3	— pCt.
H	5.2	5.4	5.4	— »
N	7.3	—	—	7.9 8.0 »

Diese Substanz ist, wie aus Versuchen des Hrn. Chenkin und des Hrn. J. Moissejew, welcher die Arbeit fortsetzt, hervorgeht, gegen Essigsäureanhydrid sehr beständig.

Bei der Reinigung des Dinaphtalides mit heissem Wasser ging ein schwer löslicher Körper in Lösung, welcher daraus in farblosen Krystallen sich absetzte, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 193° schmolzen. Derselbe wird von Hrn. Grünberg weiter untersucht und scheint nach den Analysen das Aepfelsäure-β-naphtil,



Ber. für C ₁₄ H ₁₁ NO ₃		Gefunden	
C	69.7	69.7	70.0 pCt.
H	4.6	4.8	4.7 »

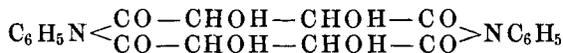
323. C. A. Bischoff und O. Nastvogel; Ueber die Anilide und Toluide der Weinsäure.

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

LXIII. Einwirkung von Weinsäure auf Anilin.

Es wurden von Hrn. Meissner 3 Versuchsreihen angestellt, um zu erfahren, unter welchen Umständen die Weinsäure zur Bildung geschlossener Ketten mit Stickstoffatomen befähigt wäre.

1) Zur Darstellung der Verbindung



wurde saures weinsaures Anilin für sich erhitzt, um analog der Reaction der Glycine unter Abspaltung von Wasser zu reagiren.

Dabei entstand Tartranilsäure



und eine Reihe amorpher gelblicher Producte, welche in Eisessig gelöst und durch Wasser gefällt wurden. Durch diese oft wiederholte

Reinigung wurde ein amorphes Pulver erhalten, welches ohne zu schmelzen zwischen 200—225° zusammensinterte und sich dabei zersetzt. Dasselbe war in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich. Bei der Analyse verschiedener Fractionen wurden Zahlen erhalten, welche unter einander um 1 pCt. im Kohlenstoffgehalt differirten, von denen aber die folgenden der Formel C_6H_5NO sehr nahe kamen:

	Berechnet	Gefunden		
C	67.3	66.6	—	— pCt.
H	4.7	4.8	—	— »
N	13.1	—	12.9	13.1 »

Das piperazinähnliche Product, dessen Formel oben steht, hat sich jedenfalls nicht gebildet, denn dafür sind C : 57.9, H : 4.3, N : 6.7 pCt. verlangt.

Eine Verbindung C_6H_5NO ist von Proskauer und Sell¹⁾ aus einer Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2$, welche aus Phenylsenföl und Brom entstand, dargestellt worden. Nach der Angabe über diesen Körper ist er jedoch nicht identisch mit dem vorliegenden Product. Dieses hat jedenfalls nicht die einfache Formel. Seine Entstehung aus Anilin und Weinsäure könnte man sich erklären, wenn die letztere dabei zu Bernsteinsäure reducirt würde. Es ist aber nicht gelungen, diese Säure oder ihr Anhydrid in den Reactionsproducten aufzufinden.

2) Tartranilid wurde mit Weinsäure erhitzt, und zwar um Oxydation und Verkohlung zu vermeiden, unter Zusatz von Eisessig im Einschmelzrohr auf 160°. Nach dem Oeffnen des Rohres war Gasentwicklung zu bemerken. Die Aufarbeitung der Reactionsmasse ergab ein Product, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt und geringeren Kohlenstoffgehalt hatte, als das zuvor beschriebene, aber die Ausbeute war sehr gering.

3) Tartranilid wurde mit Weinsäure und Phosphorpenoxyd auf 175—180° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Eisessig, Füllen mit Wasser wurde ein dunkelgelbes Pulver erhalten, welches zwischen 170—175° zusammensinterte und sich zersetzte.

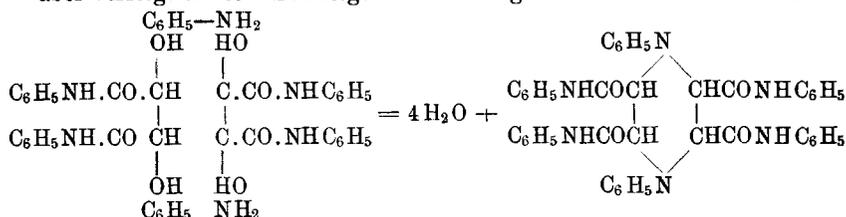
Seine Menge war indess sehr klein, so dass es unentschieden bleiben muss, ob die Verbindung das gesuchte Piperazin darstellt. Eine Verbrennung ergab C : 57.2 (statt 57.9), H : 5.9 (statt 4.3 pCt.).

Hr. von Lachowicki-Czechowicz, welcher zur Zeit diese Arbeit fortgesetzt, hat bis jetzt die Ausbeute an Tartranilid gegenüber der Arppe'schen Methode²⁾ bedeutend verbessert und studirt nun einer-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1264.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

seits die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, um zu erfahren, ob die Verbindung sich analog dem Aepfelsäuredianilid verhält, andererseits aber verfolgt er die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction:

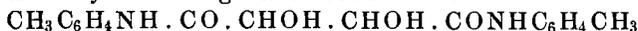


LXIV. Einwirkung von Weinsäure und Orthotoluidin.

Hr. Djatlowizky constatirte zunächst, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Weinsäurelösung auf in Aether gelöstes Toluidin stets das saure Salz entsteht. Nahm man 2 Moleküle Toluidin, so blieb die Hälfte unverändert. Das saure weinsäure *o*-Toluidin wurde durch Waschen mit Aether gereinigt und schmolz zwischen 151 und 152°. Dasselbe ist in kaltem Wasser, Natronlauge, Salzsäure, sowie in Alkohol, ferner in heissem Xylol und Eisessig löslich, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze.

Als das Salz mit 1 Molekül Toluidin im Oelbad auf 160° erhitzt wurde, trat Wasser aus. Bei längerem Erhitzen wurde die Masse namentlich unter Umrühren mit dem Glasstab fest. Sie wurde mit Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Theil wiederholt aus 70procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Blättchen schmolzen zwischen 182 und 183°. Ihre Menge betrug 60 pCt. Der Körper war in Wasser fast unlöslich, ebenso in Natronlauge und Salzsäure, durch welche er auch beim Kochen nicht verändert wurde, ferner fast unlöslich in Aether. Schwer löslich war die Substanz in heissem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Aceton, Xylol und Eisessig, namentlich aber in Alkohol.

Der Analyse nach lag der Ditoluid vor:

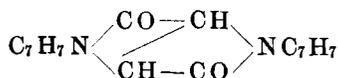


Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$

Gefunden

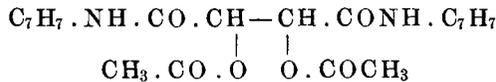
C	65.85	66.0	65.5	— pCt.
H	6.1	6.1	6.3	— »
N	8.5	—	—	8.9 »

Würde die Einwirkung des Essigsäureanhydrides analog wie beim Aepfelsäuredianilid verlaufen sein, so hätte folgendes Piperazin entstehen müssen.



Dasselbe entstand jedoch nicht, sondern das Essigsäureanhydrid wirkte lediglich acetylirend. Daraus geht hervor, dass die Parabindung in den Piperazinen wohl nicht so leicht eintritt, als es nach den Versuchen von Abenius mit Chlorphosphor der Fall sein soll.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid ging bei 135—140° vor sich. Die feste Masse wurde mit Ammoniak ausgekocht, mit Aether behandelt und der Rückstand in Chloroform gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil, auf Aetherzusatz der Rest des Diacetylproductes aus.



	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden		
C	64.1	64.7	63.9	— pCt.
H	5.8	4.9	6.0	— »
N	6.8	—	—	7.2 »

Die Substanz schmolz unter Zersetzung zwischen 221—222° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Ausgangsmaterial. Nur in heissem Chloroform war sie leichter löslich.

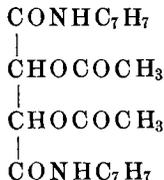
Hr. Worms stellte in analoger Weise das saure weinsaure Paratoluidin dar, welches bei 198° unter Zersetzung schmolz, und aus diesem durch Erhitzen mit *p*-Toluidin auf 185° das Ditoluid. Dieses krystallisirte aus heissem Alkohol in weissen seidenglänzenden Nadeln, welche unter Zersetzung bei 264° schmolzen.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden		
C	65.85	66.5	66.2	pCt.
H	6.1	5.6	6.2	»

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde eine Substanz erhalten, welche nach dem Waschen mit Ammoniak fünfmal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ihr Schmelzpunkt lag bei 202°.

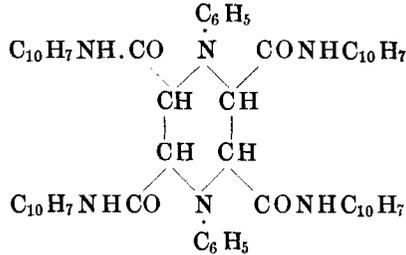
	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden	
C	64.1	64.7 pCt.	
H	5.8	6.1 »	

Danach stellt der Körper das Diacetylproduct dar:



Die noch fehlenden Naphtalide der Weinsäure sollen ebenfalls dargestellt und mit Essigsäureanhydrid behandelt werden. Ferner

gedenken wir auch auf diese Verbindungen der Weinsäure primäre Basen einwirken zu lassen, um zu erfahren, ob dieselben zur Bildung folgender Ringe befähigt sind:



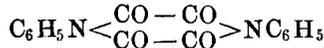
324. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Tetraci- und Triacipiperazinen der aromatischen Reihe.

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

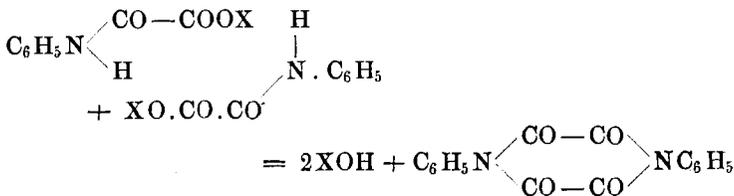
(Eingegangen am 21. Juni.)

LXV. Versuche zur Synthese des Diphenyltetracipiperazins.

Die in einer vorläufigen Mittheilung schon erwähnten Versuche des Hrn. Müller, welche im Jahre 1887 im Leipziger Universitätslaboratorium ausgeführt worden sind, gewinnen dadurch nunmehr ein besonderes Interesse, dass die Existenzfähigkeit des Diphenyltetracipiperazins durch Abenius und die vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen ist. Sie zeigen, dass die Verbindung



sich zwar als relativ beständig bildet, wenn der Ring schon vorhanden ist, dass aber die Reactionen, welche zur Ringbildung aus den Componenten:



führen sollten, nicht eintreten.