

das aus heissem Alkohol in kleinen, altasglänzenden Blättchen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei  $77^{\circ}$  lag und die sich bei höherer Temperatur in metallisches Quecksilber und Disulfid zerlegten<sup>1)</sup>.

Die Reaction zwischen Benzolsulfonchlorid und Thiophenol bei Gegenwart von Kali vollzieht sich so leicht und so quantitativ, dass es sich empfehlen dürfte, dieselbe zur Darstellung von Benzolsulfinsäure zu verwerthen.

Neutralisirt man die alkalische, vom Phenyldisulfid abgetrennte Lösung mit Salzsäure und dampft ein, so erhält man einen Rückstand, dem heisser Alkohol reines, sulfinsaures Salz entzieht. Da sich aus dem Disulfid durch Zinkstaub und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure leicht und quantitativ das Thiophenol regeneriren lässt<sup>2)</sup>, so kann man begreiflich mit einer gegebenen Menge von Thiophenol beliebige Mengen von Benzolsulfonchlorid nach und nach in Sulfinsäure verwandeln. Auch für die Darstellung anderer Sulfinsäuren dürfte die Methode von vornherein mindestens nicht von der Hand zu weisen sein.

### 130. Aug. Bischler: Ueber das Piperazin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Bekanntlich wird die Amidogruppe, resp. alkylirte Amidogruppe im Benzol, in welchem noch die Nitrosogruppe oder Nitrogruppen vorhanden sind, beim Kochen mit fixen Alkalien durch das Hydroxyl ersetzt. Das Nitrosodimethylanilin giebt beim Kochen mit Kalilauge Nitrosophenol und Dimethylamin.

Es wurde bis jetzt diese Reaction meines Wissens nur an solchen Anilinderivaten ausgeführt, bei welchen sich der Stickstoff als

<sup>1)</sup> R. Otto: Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptides bei höherer Temperatur. Diese Berichte XIII, 1289.

<sup>2)</sup> 
$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2 + \text{Zn} = \left. \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Zn} \end{array} \right\} \text{S}_2.$$

$$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Zn} \end{array} \right\} \text{S}_2 + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{S}.$$

Vergl. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat. Diese Berichte X, 939.

Ammoniak, Alkylamin und Dialkylamin abspalten kann. Wir kennen aber eine ganze Reihe von stickstoffhaltigen Ringen, bei welchen an Stickstoff noch eine Phenylgruppe gebunden ist. Es war nicht unwahrscheinlich, dass, wenigstens bei einigen dieser Ringe, durch Einführung der Nitrosogruppe die Phenylgruppe durch Kalilauge als Nitrosophenol abgespalten werden kann.

Es wurde versuchsweise das *p*-Dinitrosodiphenylpiperazin mit Kalilauge destillirt; dabei sollten sich voraussichtlich 2 Moleküle Nitrosophenol und Piperazin bilden. Das war auch wirklich der Fall, wenigstens was das Piperazin betrifft; nach dem Nitrosophenol wurde nicht gesucht, da es für das vorgesteckte Ziel nicht von Bedeutung ist.

Frisch dargestelltes, noch feuchtes *p*-Dinitrosodiphenylpiperazin wurde in einer Retorte mit Kalilauge und Alkohol (dieser behufs leichter Lösung des Nitrosokörpers) erhitzt; die Nitrosoverbindung löst sich dabei nach einiger Zeit. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde noch Kalilauge zugegeben und so lange weiter destillirt, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrigging. (Das Ueberschäumen wurde durch Sand und Koksstückchen verhindert.) Besonders gegen Ende der Destillation ging reichlich ein im Kühlrohr erstarrender Körper über. Der Retortenhals war mit sublimirten Krystallen bedeckt.

Das alkalisch reagirende Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft; es blieb eine in Wasser leicht lösliche, aus Nadeln bestehende graue Krystallmasse zurück. Durch Thierkohle entfärbte sie sich, um, der Luft ausgesetzt, wieder dunkel zu werden. Die mehrmals mit Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, ausgekochten Krystalle lösen sich in Wasser mit grauvioletter Farbe.

Eine gute Reinigungsmethode ist dagegen das Ausfällen des Salzes aus concentrirter wässriger Lösung mit absolutem Alkohol. Nachdem diese Operation einigemal wiederholt ist, bekommt man schneeweisse, verfilzte Nadeln.

Dieselben repräsentiren das salzsaure Piperazin.

Die lufttrockenen Krystalle gaben:

Ber. für $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 10.17	10.18 pCt.
Cl 40.1	40.3 »

Das Platindoppelsalz, in vierseitigen gelben Blättchen erhalten, gab stimmende Zahlen für  $C_4H_{10} \cdot N_2 \cdot H_2PtCl_6$

Berechnet	Gefunden
Pt 39.29	39.29 pCt.

Das Dibenzoylderivat krystallisirte in durchsichtigen Rhomben vom Schmelzpunkt  $190^\circ$ .

Voraussichtlich wird man die Homologen des Piperazins nach diesem Verfahren erhalten können. In oben angedeutetem Sinne will ich die Reaction weiter verfolgen.

Die Darstellung und Charakterisirung des Piperazins verdanke ich meinem Freunde Ed. Burkart.

Bern. Medicinisch-chemisches Laboratorium.

---

**181. Eug. Lellmann: Ueber die Reduction des Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluidins und des Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilins.**

[Mittheilung aus dem chem. Institute der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hatten C. Stickel und ich<sup>1)</sup> durch Reduction des Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluidins einen bei 79° und durch Amidirung des Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilins einen bei 114.5° schmelzenden Körper gewonnen, und ich vermuthete in diesen Substanzen Amidinderivate, eine Annahme, welche durch die von Herrn Stickel mir vorgelegten Kohlenwasserstoffbestimmungen bestätigt wurde. Neuerdings haben nun Söderbaum und Widman<sup>2)</sup> gefunden, dass in den bei 79° und 114.5° schmelzenden Verbindungen nicht *p*-Tolylbenzyläthénylamidin resp. Phenylbenzylbenzenylamidin vorliegen, sondern *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin beziehungsweise Benzoyl-*o*-amidobenzylanilin. Meine neuen, in Gemeinschaft mit Herrn B. Arnold angestellten Versuche ergaben nun, dass Söderbaum und Widman Recht haben, und dass Stickel bei seinen Analysen, welche wohl auf die erwarteten, aber nicht auf die wirklich vorliegenden Substanzen stimmten, im ersten Falle 0.018 g Kohlensäure (entsprechend 2.1 pCt. Kohlenstoff), im zweiten 0.038 g Kohlensäure (entsprechend 5.0 pCt. Kohlenstoff) zu viel fand. Die Verantwortlichkeit für diese Analysen, an denen zu zweifeln damals kein Grund vorlag, trifft lediglich Herrn Stickel. Es sind somit *p*-Tolylbenzyläthénylamidin und Phenylbenzylbenzenylamidin aus der Zahl der bekannten Substanzen zu streichen, doch sind Versuche im Gange, welche die Herstellung dieser Körper bezwecken.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1604.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2187.

---