

Chloracetessigester verschwindet beim längeren Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit auf dem Wasserbade. Die Zersetzung des Esters verläuft offenbar in der gewöhnlichen Weise, d. h. nach dem Schema der Säurespaltung, denn man erhält keine Spur von Chloraceton, das ja durch seinen furchtbaren Geruch so leicht erkennbar ist, wenn man die Natriumbisulfitlösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und nun im Dampfstrom destillirt.

Acetessigester selbst wird durch längeres Erwärmen mit Natriumbisulfitlösung bei 100° nicht zersetzt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Gegenwart von Natriumbisulfit die Tendenz zur Abspaltung von Kohlendioxyd aus Ketonsäuren, resp. deren Estern, nicht wesentlich vermehrt wird. Dagegen übt das Bisulfit da, wo die Abspaltung ohnedies schon bei niedrigerer Temperatur (100° und darunter) vor sich geht, einen schützenden Einfluss auf entstehende Aldehydgruppen aus.

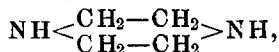
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium des Prof. Baumann.

### 527. Albr. Schmidt und G. Wichmann: Einiges über Piperazin.

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)].

(Eingegangen am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Derivate des Piperazins,



welches seiner Harnsäure lösenden Wirkung wegen seit einiger Zeit ausgedehntere therapeutische Verwendung bei Gicht- und Steinleidenden findet, sind bisher nur wenige bekannt, die aromatischen Piperazine ausgenommen. Ehe wir auf die Beschreibung einiger Piperazin-abkömmlinge eingehen, sei noch kurz das Verhalten des Piperazins im Organismus erwähnt.

Die Base zeigt im menschlichen Körper eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Es geht dies daraus hervor, dass sich nach einmaliger Eingabe von 3 g noch nach 6 Tagen mit Sicherheit Piperazin im Harn nachweisen liess. Der Hauptantheil der Base wird bereits nach wenigen Stunden ausgeschieden, ein gewisser Theil scheint aber längere Zeit im Blute festgehalten und geduldet zu werden. Zum Nachweis der Base eignet sich am besten die Jodkaliumjodwismuthlösung. Der Harn wird durch einige Tropfen Natronlauge von Erdalkaliphosphaten befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert, auf ca. 40° erwärmt und

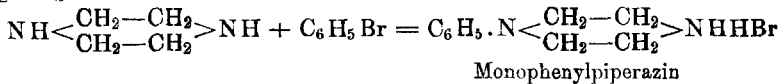
mit der Jodkaliumjodwismuthlösung versetzt. Der amorphe auch aus normalem Harn sich stets bildende Niederschlag enthält kein Piperazin. Im Filtrat von demselben erscheinen nach einiger Zeit die in diesen Berichten<sup>1)</sup> bereits beschriebenen charakteristisch gruppirten Nadelchen. Bei sehr geringen Mengen Piperazin geht man sicherer, wenn der saure Verdampfungsrückstand des Harns mit festem Alkali und Sand destillirt und das Destillat in der oben beschriebenen Weise geprüft wird. Auch Benzoylchlorid und Natronlauge eignet sich recht wohl zum Nachweis, allerdings nur bei nicht zu geringen Mengen des Piperazins. Der alkoholische Auszug des erhaltenen Niederschlages wird nach dem Filtriren auf dem Objectglase eingedunstet. Die rhombischen, oft parallel aneinander gelagerten, nie verzwilligten Tafelchen sind recht charakteristisch.

Es zeigte sich ferner, dass das Piperazin auch direct in die Blutbahn eingespritzt, keine Veränderung erleidet. 0.3 g als kohlen-saures Salz in concentrirter Lösung einem Kaninchen eingespritzt, erschienen nach der Stärke der Reaction zu urtheilen, bereits nach 2 Stunden zum grössten Theil wieder im Harn. Piperazin konnte nach 1½ Tagen noch nachgewiesen werden.

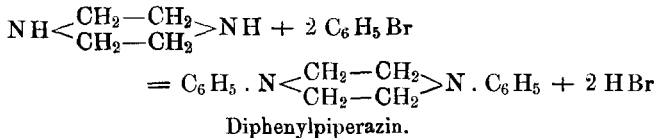
Die Eigenschaften des Piperazins selbst sind hinlänglich genau festgestellt, und von Majert und Schmidt in diesen Berichten<sup>2)</sup> beschrieben, nachdem Majert ein bequemeres Darstellungsverfahren gefunden hatte.

#### Einwirkung von Halogenbenzolen auf Piperazin.

Durch die Arbeiten von Lellmann und Geller<sup>3)</sup> weiss man, dass die Halogenbenzole, besonders die Halogennitrobenzole, eine von ihrem sonstigen Verhalten abweichende bemerkenswerthe Reactions-fähigkeit gegenüber Piperidin, Coniin etc. zeigen. Es war interessant zu sehen, ob man auf diese Weise zu den bekannten Diphenylderivaten und den bisher unbekanntenen Monophenylderivaten des Piperazins gelangen würde.



und



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 242.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3718 und XXIV, 241. W. Majert und Albr. Schmidt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2281.

### Brombenzol auf Piperazin, Zurückverwandlung des Piperazins in Diphenylpiperazin.

Mehrfach über Aetzkali und über Natrium destillirtes Piperazin reagirt mit überschüssigem Brombenzol im geschlossenen Rohr bei 270° unter Ausscheidung von bromwasserstoffsauerm Piperazin und Bildung von Diphenylpiperazin.

1 g trocknes Piperazin wurde mit 11 g Brombenzol 14 Stunden auf 270° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom bromwasserstoffsauren Piperazin abgesaugt und aus dem Filtrat bis 170° das Brombenzol abdestillirt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Spiritus krystallisirte Diphenylpiperazin aus. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr isolirt werden. Das Diphenylpiperazin wurde durch den Schmelzpunkt 158—159° und seine Löslichkeitsverhältnisse identificirt. Der Versuch verlief analog, als auf 2 g Piperazin nur 3,5 g Brombenzol bei 270° einwirkten.

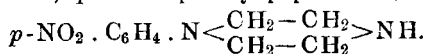
Allem Anschein nach anders dagegen verlief derselbe bei Anwesenheit eines sehr grossen Ueberschusses an Piperazin.

3 g reinstes Brombenzol wurden mit 8 g absolut wasserfreiem Piperazin erhitzt. Da bei 200° nur eine geringe Menge von bromwasserstoffsauerm Piperazin entstanden war, wurde die Temperatur auf 270° erhöht. Nach vierstündigem Erhitzen hatte sich reichlich bromwasserstoffsaurer Salz gebildet. Aus dem stark nach Ammoniak riechenden Reactionsproduct wurden durch Destillation die bis 230° siedenden Antheile abgetrennt. Aus dem gelben, harzigen Rückstand wurde durch Behandeln mit kaltem Wasser eine kleine Menge eines flockigen unlöslichen Körpers abgetrennt. Derselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als bei 160° schmelzendes Diphenylpiperazin. Das angesäuerte und auf ein kleines Volum eingeeengte Filtrat scheidet beim Versetzen mit Natronlauge ein dickes Oel ab. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Natronlauge schwer löslich. Es ist sicher anzunehmen, dass unter diesen Verhältnissen das Monophenylpiperazin sich gebildet hat. Der Beweis wird demnächst noch zu führen sein.

### Parachlornitrobenzol auf Piperazin.

Je nachdem ein Ueberschuss an Piperazin oder in Chlornitrobenzol angewandt wird, erhält man Mono- oder Diphenylderivat als Hauptproduct.

a) *p*-Nitrophenylpiperazin,

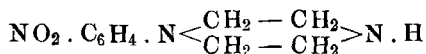


Parachlornitrobenzol reagirt bereits bei 130—140° auf Piperazin. Das *p*-Nitrophenylpiperazin erhält man neben kleinen Mengen des

später zu beschreibenden Dinitrodiphenylpiperazins bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Base:

3 g *p*-Chlornitrobenzol wurden mit 8 g absolut trockenem Piperazin 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der zu einer festen, gelben Masse erstarrte Röhreninhalt wurde sodann zur Entfernung des Piperazins mit schwach alkalischem Wasser angerührt, wobei ein Gemenge von *p*-Nitrophenylpiperazin, *p*-Dinitrodiphenylpiperazin und wenig *p*-Nitrochlorbenzol zurückbleibt. Das Nitrophenylpiperazin bildet noch beständige Salze, während das Dinitrodiphenylpiperazin in verdünnten Säuren fast unlöslich ist und nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Monoproduct zum Theil mit in Lösung geht. Beim Behandeln des Filterrückstandes mit Salzsäure bleiben wenig Dinitrodiphenylpiperazin und etwas *p*-Nitrochlorbenzol zurück, das Nitrophenylpiperazin geht als Salz in Lösung. Das Filtrat wird durch Ausschütteln mit Aether von kleinen Mengen Chlornitrobenzol befreit, auf Zusatz von Alkali fällt das Nitrophenylpiperazin, mit etwas Dinitroproduct gemengt, in gelben Flocken aus. Beim Behandeln des Niederschlages mit Benzol bleibt der Dinitrokörper zurück. Das Mononitroproduct wird aus der Benzollösung durch Petroläther ausgefällt.

Die Bildungsweise, sowie eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab die Zusammensetzung:

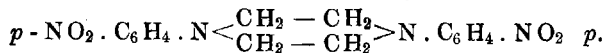


	Berechnet für	Gefunden
N	20.29	20.24 pCt.

0.4043 g lieferten 73.4 ccm Stickstoff bei 23° C. und 752 mm Barometerstand.

Das Nitroproduct ist leicht löslich in Spiritus, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser, Aether und Ligroin. Es schmilzt unter Wasser, der Schmelzpunkt des trocknen Mononitrophenylpiperazins ist 129°. Das salzsaure Salz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in glasglänzenden, gelbrothen Säulen.

b) *p*-Dinitrodiphenylpiperazin,



Wendet man einen Ueberschuss an *p*-Chlornitrobenzol an, so wird fast ausschliesslich Dinitrodiphenylproduct gebildet.

6.3 g *p*-Chlornitrobenzol (1 Mol.) und 4 g trocknes Piperazin (1 Mol.) wurden im Rohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde zunächst mit Wasser gewaschen und der sich abscheidende gelbrothe Körper mit siedendem Alkohol behandelt, wobei kleine Mengen des Monoproductes in Lösung gebracht werden.

Das Dinitrodiphenylpiperazin ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Eisessig noch am leichtesten. Es zersetzt sich und schmilzt bei 248°.

Diacetylpiperazin,  $(C_4H_8N_2)(C_2H_3O)_2$ .

Man erhält dasselbe am bequemsten durch zweistündiges Erhitzen von überschüssigem Essigsäureanhydrid (15 g) mit bei 80° getrocknetem essigsäuren Piperazin (10 g) am Rückflusskühler. Durch Destillation bis 300° bringt man sodann das überschüssige Essigsäureanhydrid fort und destillirt dann ohne Thermometer und zwar zweckmässig im Vacuum weiter. Das erstarrte Destillat wird abgepresst und aus Benzol krystallisirt. Man erhält das Diacetylpiperazin hierbei in derben Nadeln. Bei 100° getrocknet schmelzen dieselben constant bei 138.5°. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung oberhalb 310°. Es löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, aus der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an.

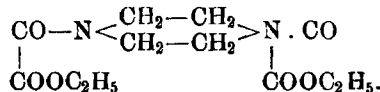
Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:

0.2330 g verbrauchten 10.71 cem  $\frac{1}{4}$  Normalsalzsäure.

Ber. für $(C_4N_2H_8)(C_2H_3O)_2$	Gefunden
N 16.47	16.09 pCt.

Hier wie bei den folgenden Körpern wurde die Kjeldahl'sche Bestimmung in der Weise ausgeführt, dass 0.3—0.5 g Substanz mit 15 cem einer Mischung von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von 0.7 g Quecksilberoxyd bis zur völligen Entfärbung gekocht, in einen Destillirkolben übergespült, vorsichtig mit 80 cem Natronlauge (270 g Natronlauge im Liter) und mit 70 cem Schwefelkaliumlösung (40 g Schwefelwasserstoff im Liter) versetzt und darauf das Ammoniak in  $\frac{1}{4}$  Normalsalzsäure übergetrieben und mit  $\frac{1}{4}$  Normalnatronlauge unter Zuhülfenahme von Rosolsäure zurücktitrirt wurde.

Piperazyloxaminsäureäthylester,



1 g trockenes Piperazin wurde mit überschüssigem Oxalester (3 g) kurze Zeit auf 110° erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus, welches allmählich erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich das Reactionsproduct am Besten reinigen. Es krystallisirt daraus in breiten Nadeln, die bei 124° schmelzen. Der Ester ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:

0.2590 g erforderten 6.88 cem  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.

$\begin{array}{c} \text{Berechnet} \\ \text{für } \text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \\ \begin{array}{cc}   &   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \\ \text{N} & 9.21 \end{array} \end{array}$	Gefunden
	9.29 pCt.

**Piperazindiphenolat,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$ .**

Die Verbindung erhält man am besten, wenn man moleculare Mengen des wasserfreien Piperazins in wenig absolutem Alkohol und des Phenols in wenig Aether gelöst zusammen giesst, wobei das Phenolat sich in weissen Nadelchen abscheidet. Aus Spiritus erhält man die Verbindung in dicken, glasglänzenden Prismen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser. Das Phenolat schmilzt bei 99—101°. Beim Liegen an der Luft nimmt es Carbonsäuregeruch an.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl:

- I. 0.308 g erforderten 9.06 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsalzsäure.
- II. 0.3345 g erforderten 10.01 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.

$\begin{array}{c} \text{Berechnet} \\ \text{für } \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH})_2 \\ \text{N} \quad 10.29 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gefunden} \\ \text{I.} \quad \text{II.} \\ 10.28 \quad 10.54 \text{ pCt.} \end{array}$
---	--

**Piperazin-Hydrochinon,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .**

Dasselbe scheidet sich in derben Nadeln aus, wenn man alkoholische Lösungen molecularer Mengen beider Körper zusammenbringt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 195°.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

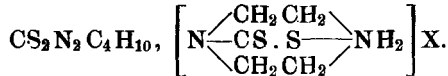
0.470 g erforderten 19.0 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.

$\begin{array}{c} \text{Ber. für } \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \\ \text{N} \quad 14.28 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gefunden} \\ 14.15 \text{ pCt.} \end{array}$
--	--

**Benzyliden-Piperazin,  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_6)$ .**

1.7 g trockenes Piperazin wurde im Reagenzrohr mit 2 g Benzaldehyd versetzt, es erfolgt freiwillige Erwärmung, wobei die anfangs verflüssigte Masse wieder erstarrt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Das Product wurde mehrere Male mit siedendem Alkohol behandelt, wobei das Condensationsproduct als weisse, amorphe Masse zurückbleibt. Das Benzylidenpiperazin ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und musste aus diesem Grunde von einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult Abstand genommen werden. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 246—247°.

## Piperazyldithiocarbaminsaures Piperazin,



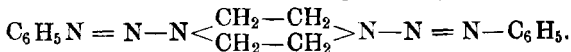
Eine Lösung von 1 g Piperazin in 15 g Spiritus wird mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Der Körper fällt als grünlich weisses Pulver sofort rein aus. Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, bei 230—236°, im geschlossenen Röhrchen unter Zersetzung bei 260°.

Denselben Körper erhält man auch, wenn ein grosser Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff angewandt wird. Durch Säure wird bereits in der Kälte Schwefelkohlenstoff gespalten. Die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ergaben:

- I. 0.4920 g erforderten 23.81 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.  
 II. 0.2890 g erforderten 13.35 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.  
 III. 0.4800 g erforderten 22.0 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.  
 IV. 0.4220 g erforderten 20.76 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.  
 V. 0.4440 g erforderten 21.91 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.

Berechnet	Gefunden				
für $\text{CS}_2\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$	I.	II.	III.	IV.	V.
N 17.28	16.93	16.17	16.04	17.22	17.27 pCt.

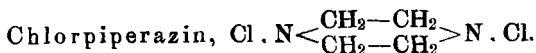
## Diazobenzol-Piperazin,



1 g Anilin wurde mit 2 g Salzsäure (20° Bé.) und 0.7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotirt. In die Diazobenzolchloridlösung lässt man eine mit 0.4 g Natronhydrat versetzte Lösung von 1 g Piperazin in 5 ccm Wasser einlaufen. Das ausgeschiedene gelbe Azoprodukt wird aus heissem Petroläther krystallisirt, aus dem es sich beim Erkalten in gelben, schillernden Blättchen abscheidet. Es schmilzt bei 129°.

## Benzochinon-Piperazin.

Chinon und Piperazin reagiren in alkoholischer Lösung sofort mit einander. Es scheidet sich ein violettbrauner, amorpher Körper ab, der in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Derselbe wird durch Salzsäure zersetzt. Er enthält 11.76 pCt. Stickstoff, denn 0.3685 g erforderten nach Kjeldahl 12.4 ccm  $\frac{1}{4}$  Normalsäure.



Setzt man unter Abkühlung zu überschüssiger, klarer Chlorkalklösung eine wässrige Piperazinslösung, so scheidet sich ein Gemenge von Chlorpiperazin und Kalk ab. Man filtrirt sofort, digerirt den

durch Abpressen von Feuchtigkeit möglichst befreiten Niederschlag mit Tetrachlorkohlenstoff, filtrirt vom ungelösten Kalk und destillirt das Lösungsmittel rasch im Vacuum bis auf einen kleinen Theil ab. Man hüte sich wegen Explosionsgefahr, zur Trockne zu destilliren. Beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man dicke Prismen des Chlorpiperazins. Bequemer und in besserer Ausbeute erhält man das Chlorpiperazin, wenn man die wässerige Lösung des Piperazins in eine überschüssige, kalte Lösung von unterchlorigsaurem Natron einfließen lässt, welche frisch bereitet und mit Chlor vollständig gesättigt ist. Das als weisse, lockere Masse sich abscheidende Chlorpiperazin muss sofort abgesaugt werden und wird dann am besten aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Arbeitet man ohne Ueberschuss an unterchlorigsaurem Salz, so erhält man nur ölige Producte.

Eine Isolirung des Chlorpiperazins durch Destillation mit Wasserdampf ist unausführbar. Es geht nur wenig Chlorpiperazin über, und das Destillat giebt mit Jodkaliumjodwismuth eine starke Piperazinreaction.

Das Chlorpiperazin ist in Wasser sehr schwer löslich, wenig in Aether, leicht dagegen in Alkohol, woraus es in flachen gestreiften Säulen krystallisirt. Es lässt sich mit absolutem Alkohol längere Zeit unverändert kochen. Mit Wasser zersetzt es sich schon beim Stehen. Es wird hierbei salzsaures Piperazin gebildet. Das Chlorpiperazin besitzt einen ausserordentlich scharfen Geruch und reizt die Augen zu Thränen; sein Schmelzpunkt liegt bei  $71^{\circ}$ , schon bei  $80-85^{\circ}$  explodirt es unter heftigem Knall. Die Chlorbestimmung darf aus diesem Grunde nicht mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber nach Carius ausgeführt werden. Man lässt am besten längere Zeit im geschlossenen Kolben verdünnte Sodalösung auf Chlorpiperazin einwirken, bis der charakteristische Geruch verschwunden ist und bestimmt das Chlor in der wässerigen Lösung. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Chlorpiperazin unter Chlorentwicklung sofort in salzsaures Piperazin zurück.

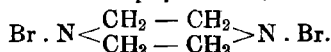
Die Analyse ergab:

I. 0.3212 g lieferten 0.5950 g Chlorsilber.

II. 0.2688 g lieferten 0.4925 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{Cl} - \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \text{Cl}$		I.	II.
Cl	45.81	45.83	45.32 pCt.

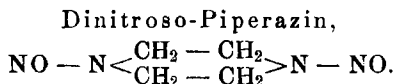
Brompiperazin,



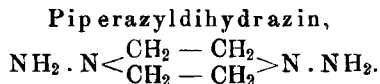
Mit unterbromigsäurem Salz und Piperazin erhält man keine fassbaren Producte.



Versetzt man dagegen eine abgekühlte wässrige Lösung von salzsaurem Piperazin mit wässriger Bromlösung, so scheidet sich ein gelblich brauner Körper aus. Derselbe ist ausserordentlich zersetzlich und spaltet schon bei gelindem Erwärmen Brom ab. Auch beim Aufbewahren findet Zersetzung statt, der Rückstand besteht aus bromwasserstoffsäurem Piperazin. Der Körper ist unzweifelhaft das Analogon des Chlorpiperazins und deshalb als Brompiperazin von der Formel  $\text{Br} \cdot \text{N} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{N} \cdot \text{Br}$  anzusprechen.



Dasselbe ist bereits im D. R.-P. 12, 59222 genau beschrieben und kürzlich auch von Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellt worden. Es schmilzt constant bei 158°, beim Destilliren tritt tiefgreifende Zersetzung ein.



Dasselbe wird durch Reduction des Dinitrosopiperazins mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure und darauf folgende Destillation der mit Alkalihydrat übersättigten Lösung erhalten. Das Hydrazin geht mit den Wasserdämpfen über. Die mit Salzsäure angesäuerten Destillate werden auf ein kleines Volumen eingedampft, und der Rückstand aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt. Durch Zerreiben des salzsauren Salzes mit Aetznatron und darauf folgende Destillation wird das Hydrazin als fester krystallinischer Kuchen erhalten.

Durch 2malige Destillation über Aetznatron erhält man die Base bei 228° siedend und gegen 100° schmelzend. Die Base ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich. Aus Alkohol-Aether krystallisirt sie in derben Nadeln. Das salzsaure Salz krystallisirt aus ziemlich concentrirter heisser Salzsäure in gelblichen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, eine Eigenschaft, mit Hülfe deren es sich von beigemengtem salzsaurem Piperazin trennen lässt.

Die Chlorbestimmung des bei 100° getrockneten salzsauren Piperazindihydrazins ergab:

0.5285 g gaben 0.8103 g Chlorsilber.

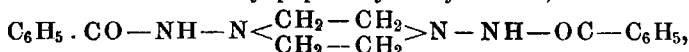
Berechnet für		Gefunden
$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$		
Cl	37.60	37.92 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2640.

Das Piperazyldihydrazin zeigt alle Eigenschaften der Hydrazine. Fehling'sche Lösung scheidet Kupferoxydul ab, ammoniakalische Silberlösung metallisches Silber, beide aber erst beim Kochen.

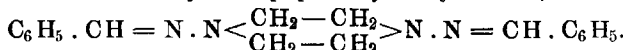
Das Pikrat, erhalten durch Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Pikrinsäurelösung, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, gelben, länglichen Flittern. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol. Es zersetzt sich bei 196°.

Dibenzoylpiperazyldihydrazin,



wird am besten erhalten, wenn man das Hydrazin in Chloroform löst und in etwas mehr als die berechnete Menge einer Lösung von Benzoylchlorid in Chloroform einträgt, das Ausgeschiedene durch Filtration von der Lauge trennt und mit verdünnter Sodalösung behandelt. Die Benzoylverbindung bleibt als weisse, amorphe Masse zurück, die man mit siedendem Alkohol auskocht. Die Benzoylverbindung schmilzt noch nicht bei 310°, sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

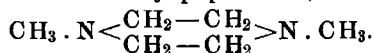
Dibenzylidenpiperazyldihydrazin,



Dasselbe entsteht leicht beim Schütteln einer verdünnten mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von salzsaurem Hydrazin mit Benzaldehyd.

1.89 g salz. Hydrazin wurden in 15 cem einer 20procentigen Lösung von essigsaurem Natron gelöst und mit 1.6 g Benzaldehyd tüchtig geschüttelt. Das Condensationsproduct scheidet sich anfangs ölig ab, wird dann aber bald fest. Durch Krystallisation aus Spiritus wird es rein erhalten. Es krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 205°. In Wasser ist es unlöslich, ziemlich schwer löslich in Aether.

Dimethylpiperazin,



Die Darstellung der Alkylpiperazine (Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropylpiperazin) aus den betreffenden Halogenalkylen ist bereits in der D. R. P. A. C. 3437 kurz erwähnt. Das salzsaure Dimethylpiperazin ist kürzlich auch von Ladenburg<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Piperazin auf methylschwefelsaures Kali dargestellt und nebst seinem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2400.

Platinsalz beschrieben worden. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch. Das trockene Salz schmilzt unter Zersetzung bei 247 bis 250°. Die Chlorbestimmung ergab:

0.5330 g trockenes salzsaures Salz gaben 0.8100 g Chlorsilber.

Berechnet für		Gefunden
$\text{CH}_3 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3, 2 \text{HCl}$		
Cl	37.89	37.59 pCt.

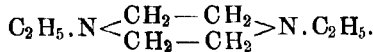
Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Salzsäure; es krystallisirt daraus in gelbrothen Nadelchen.

0.3561 g gaben 0.1333 g Platin.

Berechnet für		Gefunden
$\text{HCl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3 \text{HCl}, \text{PtCl}_4$		
Pt	37.45	37.43 pCt.

Das Dimethylpiperazin selbst erhält man durch Destillation des salzsauren Salzes über festem Alkalihydrat. Die mehrmals über gepulvertem Aetzkali und Natrium destillirte Base siedet bei 153—158°. Die Base ist flüssig und wird bei  $-15^\circ$  nicht fest. Die salzsaure Lösung giebt mit Jodkaliumwismuthjodid eine amorphe Fällung.

#### Diäthylpiperazin,



Die Darstellung erfolgt entweder mit Jodäthyl oder besser mit äthylschwefelsaurem Natron. Die mit Salzsäure angesäuerten Destillate werden nach dem Eindampfen mit Nitrit behandelt, um kleine Mengen unveränderten Piperazins in die Nitrosoverbindung überzuführen, welche man mit Chloroform ausschüttelt. Aus dem salzsauren Salz erhält man durch mehrfache Destillation über gepulvertem Aetznatron und schliesslich über Natrium das Diäthylpiperazin als eine bei 165° siedende Flüssigkeit. Dieselbe wird bei  $-15^\circ$  nicht fest.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ergaben:

I. 0.5245 g erforderten 29.91 ccm  $\frac{1}{4}$ Normalsäure.

II. 0.5476 g erforderten 29.97 ccm  $\frac{1}{4}$ Normalsäure.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		I.	II.
N	19.72	19.95	19.15 pCt.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus wässerigem Alkohol in feinen, weissen Nadelchen, die sehr hygroskopisch sind. In absolutem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Es beginnt sich bei ca. 270° zu zersetzen und schmilzt unter Zersetzung bei 277°. Mit Jodkaliumwismuthjodidlösung giebt es ebenso wie das Dimethylpiperazin eine amorphe Fällung.

**Chlorbestimmung:**

0.7693 g des getrockneten Salzes lieferten 1.0405 g Chlorsilber.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{HCl}$	$\text{HCl}$
Cl	33.02	33.35 pCt.

Das Platinsalz, welches man beim Versetzen von salzsaurem Salz in concentrirter wässriger Lösung mit Platinchlorid erhält, krystallisirt aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in kleinen gelben Blättchen.

**Platinbestimmung:**

0.3476 g lieferten 0.1243 g Platin.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$	$\text{Pt}$	$\text{Pt}$
Pt	35.68	35.75 pCt.

Berlin, den 23. October 1891.

**528. H. v. Pechmann und K. Jenisch: Ueber alkylsubstituirte Acetondicarbonensäuren.**

[Notiz aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 28. October.)

Während bekanntlich die asymmetrisch aufgebauten Carbonensäuren des Acetons, wie die Acetessigsäure und ihre Homologen, die asymmetrische Acetondicarbonensäure oder Acetylmalonsäure und endlich die asymmetrischen Substitutionsproducte der normalen Acetondicarbonensäure<sup>1)</sup> nur eine geringe Festigkeit an den Tag legen, sind die symmetrische Acetondicarbonensäure selbst, sowie ihre symmetrisch constituirten Alkylderivate<sup>1)</sup> durch eine unvermuthete Beständigkeit ausgezeichnet. Diese Thatsachen lassen den Einfluss der Configuration auf die Natur dieser Verbindungen deutlich erkennen. Es scheint daraus hervorzugehen, dass dabei Symmetrie und Beständigkeit in demselben Sinne ab- oder zunehmen.

<sup>1)</sup> Dün schmann und v. Pechmann, Ann. Chem. Pharm. 261, 175.