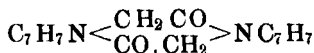


zu isoliren. Dies hat sich auch bei der Durchführung des Versuches als richtig erwiesen.

10 g Tolylglycintoluid wurden in Benzol gelöst und in der Kälte mit 10 g Chloracetylchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weisses Pulver aus, dasselbe wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak und später mit Wasser gewaschen und aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellte feine weisse Nadeln dar, die bei 158° schmolzen. Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum getrocknet. 10procentige Natriumäthylatlösung spaltete den Körper. Hierbei entstand jedoch nicht das Di-*p*-tolyl- α - γ -diacipiperazin:



sondern die Spaltung ging durch bis zum Ausgangsmaterial, dem Paratolylglycintoluid.

Das Chloracetylproduct ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, ferner gut löslich in heissem Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aceton. Unlöslich ist dasselbe in Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren und in concentrirter Salzsäure.

	Berechnet	Gefunden				
für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$		I	II	III	IV	V
C	65.3	65.9	—	—	—	— pCt.
H	5.8	6.0	—	—	—	>
N	8.4	—	8.5	8.5	—	>
Cl	10.8	—	—	—	10.5	10.4 > (nach Carius)

331. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der Naphtalidoessigsäuren.

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

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXXII. α -Naphtalidoessigsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5.$

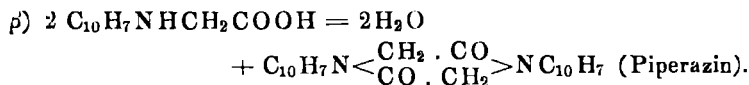
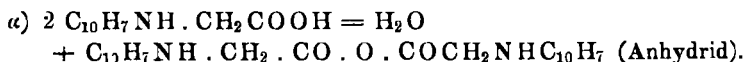
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Monochloressigester, 99 g α -Naphtylamin und 45 g calcinirte Soda im Oelbad so lange am Rückflusskühler erhitzt, als noch Kohlensäure entwich. Die Masse wurde sodann mit Wasser versetzt und mit Aether ausge-

schüttelt. Zur Reinigung des Esters wurde derselbe nach dem Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Druck von 5 mm lag der Siedepunkt des als gelblich gefärbtes Oel übergehenden Esters bei 244°. Derselbe konnte nicht in fester Form erhalten werden. Er war unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_2O_2$	Gefunden
C 73.4	73.0 pCt.
H 6.5	6.6 »

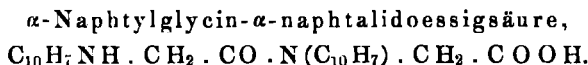
Bei der Verseifung des Esters entsteht das früher schon beschriebene α -Naphtylglycin, dessen Darstellung aus Monochloressigsäure immer noch den Vorzug vor der Gewinnung aus dem Ester verdient.

Es wurde früher ¹⁾ mitgetheilt, dass diese α -Naphthalidoessigsäure beim Erhitzen sich anders verhalte als die entsprechende β -Verbindung:



Wir hatten späterhin das der letzteren Formel entsprechende Piperazin der α -Reihe gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α -Naphtylglycin ²⁾. Nunmehr ist die Zusammensetzung dieser Verbindung als die eines α - γ -Diacipiperazins erkannt durch die

LXXXIII. Spaltung des α -Dinaphtyl- α - γ -diacipiperazins:



Hr. Stefanowsky hat, wie früher ³⁾ mitgetheilt wurde, das α -Naphtylglycin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das α - γ -Diacipiperazin übergeführt, welches als identisch mit dem von Abenius auf anderem Wege dargestellten befunden worden war. Die unterdessen ausgeführte Analyse diente weiter zur Bestätigung der Identität.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C 78.7	78.3 pCt.
H 4.9	5.2 »

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1808, XXIII, 2005.

²⁾ l. c. 2003.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2003.

Die Ausbeute war auch hier eine geringe, da hauptsächlich die Acetylsäure entstand. In Bezug auf die Löslichkeit des bei 275° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Piperazins ist noch nachzutragen, dass es in Eisessig, Alkohol, Benzol, Xylol und Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist.

Die Spaltung mit alkoholischer Kalilösung (1 Mol.) war nach zweistündigem Erhitzen beendet. Nach dem Verdampfen des Alkohols fällte Salzsäure ein weisses Pulver, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt wurde. Die Säure zersetzt sich leicht. Der Schmelzpunkt lag bei 180°. Sie ist in kaltem Wasser und in Ligroïn sehr schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Aether und Aceton lösen schon in der Kälte.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 75.0	75.6	75.3	75.6 pCt.
H 5.2	4.8	5.1	5.0 »

LXXXIV. Acetyl- α -naphtylglycin, $C_{10}H_7.N(CH_3.CO).CH_2.COOH$.

Hr. Behak stellte die acetylrte Säure, die wie eben erwähnt, auch das Hauptproduct der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α -Naphtylglycin ist, aus letzterem dar, indem er 20 g desselben mit 22 g Acetylchlorid übergoss. Die Reaction vollzog sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nach Vollendung derselben wurde die Reactionsmasse mit kaltem Wasser behandelt und dann mit Sodalösung übersättigt. Aus der abfiltrirten alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen gelblichbraunen schmierigen Niederschlag, der bald erstarrte. Derselbe wurde einigemal aus salzsäurehaltigem, später aus reinem Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholische Mutterlauge konnte durch Aether gewaschen werden. Es hinterblieben grosse farblose Krystallaggregate, aus Pyramiden bestehend, die bei 156° schmolzen¹⁾. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroïn und verdünnten Mineralsäuren in der Kälte schwer; in heissem Wasser und Alkohol, warmem Eisessig, kaltem Aceton, Chloroform, in ätzendem und kohlensaurem Alkali leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$	Gefunden
C 69.1	69.7 pCt.
H 5.3	5.1 »

Das α -Naphtylglycin war früher²⁾ schon auf sein Verhalten bei höherer Temperatur untersucht worden und hatte dabei einen Körper

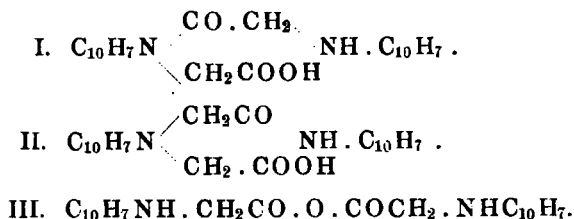
¹⁾ vergl. Forte, Gazz. chimic. XIX, 361.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1808.

von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O_3$ ergeben, dessen Schmelzpunkt von Hrn. Friedland bei $268-269^\circ$ befunden wurde. Hr. Behak stellte sich nach dem früher angegebenen Verfahren grössere Mengen der Substanz dar, um aus der Spaltung derselben mit Alkalien einen Einblick in ihre Constitution zu erhalten. Bei der Reinigung grösserer Mengen gelang es, den Schmelzpunkt noch um einige Grade, bis 273° hinaufzutreiben. Das eigentlich bei dieser Reaction zu erwartende, unterdessen auf anderem Wege erhaltene α -Dinaphtyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin schmilzt bei 275° . Da beide Körper in Alkalien unlöslich waren, so schien es geboten, noch einmal durch die Analysen festzustellen, wie weit der aus Naphtylglycin beim Erhitzen entstehende Körper von dem bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid gebildeten in der Zusammensetzung verschieden sei. Es konnten dabei die früher mitgetheilten Analysenresultate vollauf bestätigt werden.

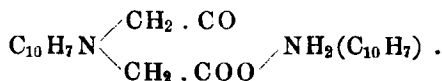
	Berechnet für		Gefunden						
	Piperazin $C_{24}H_{18}N_2O_3$	Anhydrid $C_{24}H_{20}N_2O_3$	früher				jetzt		
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	78.7	75.0	75.1	75.3	75.5	—	75.0	—	— pCt.
H	4.9	5.2	5.7	5.5	5.2	—	5.4	—	—
N	7.6	7.3	—	—	—	7.5	—	7.4	7.3

Danach kann an eine Identität der beiden gleich schmelzenden, aus demselben Ausgangsmaterial entstehenden Substanzen nicht gedacht werden. Der in Rede stehende Körper enthält die Elemente einer Molekel Wasser mehr als das Piperazin. Es kommen für denselben folgende drei Formeln in Betracht:



Verbindung I ist oben beschrieben, sie schmilzt bei 180° und ist in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich. Verbindung II müsste auch in den genannten Agentien löslich sein. Das ist aber bei der in Rede stehenden Substanz, wie wir uns wiederholt überzeugten, nicht der Fall. Man könnte aber daran denken, dass die Unlöslichkeit in Alkalien vielleicht auf eine Betaïn-artige Bindung, wie sie Balbiano ¹⁾ der β -Anilidobuttersäure zuschreibt, zurückzuführen sei:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 313.



Hierüber musste die Spaltung Aufschluss ertheilen. Die letztere Verbindung müsste die α -Naphtylimidodiessigsäure (Schmp. 133°¹⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, ergeben, während die oben sub III formulierte Verbindung zum Ausgangsmaterial, dem Naphtylglycin (Schmp. 198 bis 199°) zurückführen müsste.

Die Spaltung wurde dadurch erreicht, dass das Anhydrid, in Amylalkohol suspendirt, mit metallischem Natrium (3 Atome auf 1 Mol. Anhydrid) versetzt und am Kühler gekocht wurde. Nach einiger Zeit war vollständige Lösung eingetreten. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure in der Kälte bis zur beginnenden Rothfärbung des Tropäolinpapiers versetzt. Der Niederschlag wurde wiederholt in Soda gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt und so gereinigt. Er war in der That identisch mit dem α -Naphtylglycin. Der Schmelzpunkt lag zwischen 196—199°²⁾. Aussehen, Löslichkeit, Reaction mit Silberlösung stimmten vollständig überein.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gefunden
C	71.6	71.5 pCt.
H	5.5	6.0 »

Dass eine einbasische Säure beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht, ist ein eigenthümliches Verhalten. Wir kennen, soweit uns die daraufbezügliche Literatur gegenwärtig ist, nur einen derartigen Fall. Nach Böttinger³⁾ soll sich das Anilinsalz der Anilglyoxylsäure, bezw. diese selbst beim Kochen in das Anhydrid verwandeln:



Es muss aber betont werden, dass Böttinger sich über die Constitution dieses Anhydrids nicht ausgesprochen hat. Bedenkt man, dass dasselbe intensiv roth gefärbt ist und dass das Baryumsalz der Anilglyoxylsäure ein ausgezeichneter gelber Farbstoff ist, der an färbender Kraft sogar das Chromgelb überragt⁴⁾, so kommt man zu der Vermuthung, dass die sogenannte Anilglyoxylsäure wohl eine andere Constitution haben wird, als die der oben gegebenen Formel entsprechende.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2004.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1808.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 224.

⁴⁾ l. c., 224.

LXXXV. α -Naphtylgycinnaphtalid,

Herr Widin nahm die Einwirkung von α -Naphtylamin auf das α -Naphtylgycin in der Weise vor, dass er ein Gemenge molecularer Mengen im Oelbad etwas über 200° erhitze, sodass die ganze Masse flüssig wurde. Nachdem die Entwicklung der Wasserdämpfe aufgehört hatte, wurde abgekühlt und die hellbraune, spröde, durchscheinende Reactionsmasse durch Auskochen mit Aether von harzigen Bestandtheilen befreit. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Präparat gereinigt und stellte schliesslich feine Nadelchen vor, deren Schmelzpunkt bei 160° lag.

Die Ausbeute betrug 49 pCt. Der Körper ist in kaltem Aether, Ligroïn nicht, in kaltem Alkohol, in heissem Aether, kaltem Benzol, kaltem Eisessig, heissem Ligroïn schwer, in heissem Eisessig, kaltem und heissem Chloroform, kaltem und heissem Aceton, heissem Benzol und Alkohol leicht löslich.

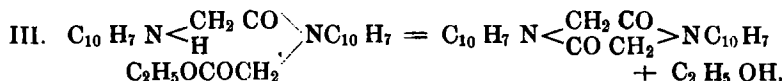
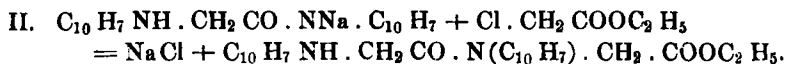
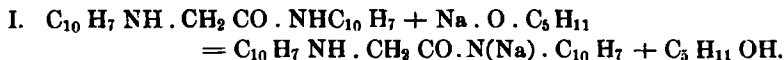
Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$

N 8.6

Gefunden

8.6 pCt.

Es wurde früher mitgetheilt, dass das α -Naphtylgycin beim Erhitzen nicht das erwartete $\alpha\gamma$ -Diacipiperazin sondern ein Anhydrid geliefert hat, dass man aber das gewünschte Piperazin durch Erhitzen des Glycins mit Essigsäureanhydrid darstellen kann. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob eine Reaction, die zum Diacipiperazin des β -Naphtylamins geführt hatte¹⁾, sich auch beim α -Naphtylgycinnaphtalid würde durchführen lassen:



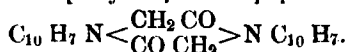
Es ist Hr. Widin in der That gelungen, diese Reaction durchzuführen, doch musste auf die Isolirung der Zwischenproducte verzichtet werden.

In den aus den Gleichungen berechneten Mengen wurden Natriumamylat und Naphtylgycinnaphtalid zusammengebracht und dann der Monochloressigester portionweise zugegeben. Die Reaction war sehr heftig. Nachdem neutrale Reaction eingetreten war, wurde der Amylalkohol durch Aether gewaschen, der Rückstand mit Wasser vom Chlornatrium befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Das aus

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2007.

Eisessig krystallisirte Piperazin wurde noch mit Alkohol und Aether gewaschen und war dann rein.

α -Dinaphtyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin,

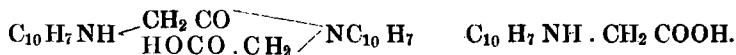


Dasselbe schmolz bei 276° und stellte feine weisse Nadeln dar, welche in Aether und Ligroin nicht, in kaltem Alkohol und kaltem Benzol schwer, in heissem Alkohol und Benzol, in kaltem und heissem Aceton, Chloroform und Eisessig gut löslich waren.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2O_2$	Gefunden				
	I	II	III	VI	V
C 78.7	78.4	78.5	78.6	—	— pCt.
H 4.9	5.2	5.0	4.9	—	— »
N 7.7	—	—	—	7.7	7.7 •

Dieses Piperazin ist identisch mit dem aus α -Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid erhaltenen.

Die Spaltung des Piperazins mit zehnprocentigem überschüssigem alkoholischem Kali in Wasserbad geht leicht vor sich. Nachdem auf Wasserzusatz keine Trübung mehr erfolgte, wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei ging nur ein Theil in der Kälte in Lösung. Der Rest wurde mittelst warmen Wassers in Lösung gebracht, beide Lösungen getrennt mit Aether ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Tropölinreaction angesäuert. So wurden zwei Säuren isolirt. Allerdings gelang es nicht, die eine, die niedriger schmolz, in reinem Zustand darzustellen. Dieselbe stellt offenbar die Spaltungssäure I dar, während die zweite sich als Naphtylglycin II erwies.



Letztere zeigte den Schmelzpunkt, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse, wie sie früher von diesem Körper beschrieben worden sind.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$	Gefunden
C 71.6	71.5 pCt.
H 5.5	5.6 »

LXXXVI. β -Naphtalidoessigsäureäthylester,
 $C_{10}H_7NH \cdot CH_2COOC_2H_5$.

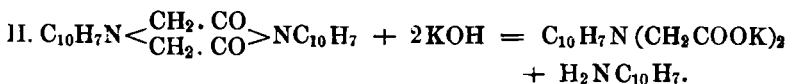
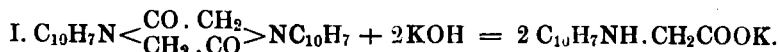
Die Darstellung wurde auf demselben Wege, wie bei der α -Verbindung (s. o.) erzielt. Doch wurde hier die Masse nach der Beendigung der Reaction fest. Aus der festen Masse liess sich der Ester durch Aether extrahiren. Aus der ätherischen Lösung schieden sich bald lange Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein

waren. Dieselben schmolzen bei 88° und verhielten sich gegen Lösungsmittel wie die α -Verbindung.

Ber. für C ₁₄ H ₁₅ NO ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	73.4	73.3	73.3 pCt.
H	6.6	6.6	6.5 »

Der Ester geht bei der Verseifung mit alkoholischem Kali (6 g Ester, 3 g Kaliumhydrat) nach 12stündigem Erhitzen im Wasserbade in das Kalisalz des β -Naphtylglycins über, welches durch verdünnte Salzsäure frei gemacht den Schmp. 136° besass.¹⁾ Das β -Naphtylglycin geht, wie oben erwähnt und auch früher beschrieben wurde, beim langsamen Erhitzen in das Piperazin über. Bei raschem Erhitzen dagegen spaltet das Glycin Kohlensäure ab.

Das erwähnte Piperazin wurde der Spaltung mit Alkali unterworfen, um nachzuweisen, dass es in der That die α - γ - und nicht die α - δ -Diaciverbindung war. Die erstere musste, gemäss der Gleichung I zerfallend, zum β -Naphtylglycin, die zweite nach Gleichung II zur β -Naphtylimidodiessigsäure führen.



Spaltung des β -Dinaphtyl- α - γ -diacipiperazins in β -Naphtylglycin.

Herr Moscicki stellte sich nach der früher beschriebenen Methode²⁾ das Piperazin dar und schmolz dasselbe in einer Nickelschale mit überschüssigem Kalihydrat. Nachdem die Masse — unter Braunfärbung — homogen geworden war, wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure fractionirt gefällt. Der Niederschlag stellte, wenn man zuvor die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dieselbe sodann noch heiss mit Salzsäure versetzt hatte, direct nahezu reines Glycin dar vom Schmp. 132.5—135.5°.

Ber. für C ₁₂ H ₁₁ NO ₂		Gefunden	
		I.	II.
N	7.0	7.2	7.1 pCt.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Piperazin wurde nicht weiter verfolgt. Es hatte sich zwar ergeben, dass die heisse Lösung desselben in Eisessig auf Zusatz von pulverisiertem Kaliumnitrit und darauffolgende Fällung mit Wasser goldglänzende Blättchen lieferte, die aber ebenso wie das Piperazin erst

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2005.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2006.

oberhalb bei 360° schmolzen, die Liebermann'sche Reaction nicht zeigten und denselben Stickstoffgehalt wie das Ausgangsmaterial besaßen.

Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	Gefunden
N 7.6	7.7 pCt.

Acet-β-naphtylglycin, C₁₀H₇.N(CO.CH₃).CH₂.COOH.

Herr Chwalibog erhitze 10 g β-Naphtylglycin mit 12 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler auf 150°, destillierte sodann ab und behandelte den Rückstand mit Sodalösung. Aus der Lösung wurde durch fractionirte Fällung mit verdünnter Salzsäure neben harzigen Antheilen die gewünschte Acetylsäure erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform sich leicht von den Beimengungen trennen liess.

Die Säure krystallisirt in Nadeln, die bei 172° schmelzen, in Wasser und verdünnter Salzsäure, sowie Schwefelsäure in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich, ebenso in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren gut löslich sind.

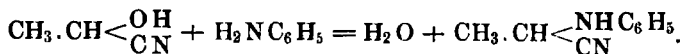
	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ NO ₃	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	69.1	69.1	69.1	69.8	—	— pCt.
H	5.3	5.4	5.4	5.5	—	— »
N	5.8	—	—	—	5.8	5.9 »

332. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der α-Amidopropionsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXXVII. α-Anilidopropionsäure, C₆H₅NH.CH(CH₃).COOH.

Diese Säure ist zuerst von F. Tiemann¹⁾, welcher vom Cyanhydrin des Acetaldehyds ausging, gewonnen worden:



Das zunächst erhaltene Nitril wurde in das Amid und dieses in die Säure übergeführt. Diese Säure war identisch mit der vor einigen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2036.