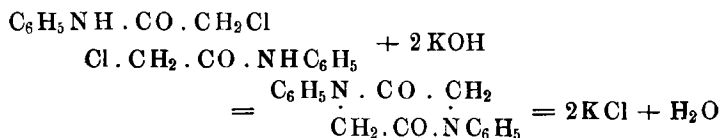


**437. A. Tigerstedt: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der  $\alpha$ -Brompropion-, normal- und -isobuttersäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga].  
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Folgenden beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff unternommenen Versuche sollten hauptsächlich nach zwei Richtungen Aufschluss bringen. Nach der Gleichung:



hatten Abenius und Widman<sup>1)</sup>  $\alpha$ - $\gamma$ -Diacipiperazine erhalten, welche identisch waren mit den aus den betreffenden Glycinen durch Wasserabspaltung dargestellten. Aus den Homologen des Phenylglycins waren Piperazine erhalten worden, die interessante Fälle von Stereoisomerie darboten. Manche Glycine hatten jedoch (namentlich die des Orthotolyls) keine derartigen Piperazine ergeben. Ich hoffte nun durch die oben erwähnte Reaction zu diesen fehlenden Gliedern der Reihe zu gelangen, was auch in der gewünschten Weise geglückt ist. Ferner liess sich auf Grund der Bischoff'schen »dynamischen Hypothese« voraussehen, dass der Verlauf obiger Reaction bei den Abkömmlingen der Isobuttersäure ein anderer sein würde, da hier die Collision der Methylgruppen der Ringschliessung entgegenwirken musste. Auch diese Voraussicht hat sich bestätigt.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden gebromten Säureanilide etc. wurden in der üblichen Weise dargestellt: 2 Mol. Base in Chloroform oder Toluol gelöst und portionenweise mit einer Lösung des gebromten Säurebromides in Chloroform resp. Toluol unter Kühlung versetzt. Das ausgeschiedene Bromhydrat wurde durch kaltes resp. heisses Wasser gewaschen, das Anilid resp. Toluid oder Naphtalid aus der Chloroform- bzw. Toluollösung durch Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum isolirt und aus Aether, Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeuten waren sowohl bei den Propion- und Buttersäurederivaten als bei denen der Isobuttersäure die gleichen. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf diese Producte erfolgte in der Weise, dass gleiche Moleküle in Alkohol gelöst (z. B. 5.6 g Kalihydrat in 40 ccm Alkohol, 24.2 g  $\alpha$ -Brompropionsäure-*o*-toluid in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1632. Journ. für prakt. Chemie 38, 296.

100 ccm Alkohol), dann vereinigt und, falls nicht freiwillig neutrale Reaction eintrat, noch auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Die Aufarbeitung der Reactionsproducte, die in einzelnen Fällen mühsam und umständlich war, ist bei den einzelnen Fällen beschrieben.

CVI<sup>1)</sup> Derivate des  $\alpha$ -Brompropionyls,  $XNH.CO.CHBr.CH_3$ .

1) Anilid: Schmelzpunkt 99°.

8—15 mm lange farblose Stäbchen (aus Aether). Schwerlöslich in Ligroin, löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol. Ausbeute: 92 pCt.

Ber. für $C_9H_{10}NOBr$		Gefunden			
C	47.4	47.3	—	—	— pCt.
H	4.4	4.6	—	—	»
N	6.1	—	6.3	6.1	— »
Br	35.1	—	—	—	34.8 »

Einwirkung von alkoholischem Kali: Zwei geometrisch-isomere Diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -dimethylpiperazine:

Para-Modification: Schmelzpunkt 183.5°.

Anti- » » 172—173°.

$\alpha$ -Aethoxypropionsäureanilid: » 62—63°.

Die Identificirung der beiden Piperazine mit den früher auf anderem Wege erhaltenen ist schon von Hrn. Wilde<sup>2)</sup> mitgetheilt worden.

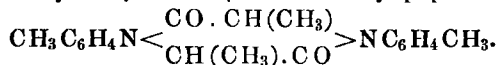
2) Orthotoluid: Schmelzpunkt 131°.

Feine verfilzte Nadeln; unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aether und Chloroform. Ausbeute: 85 bis 90 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden		
N	5.8	5.8	5.8	— pCt.
Br	33.1	—	—	33.3 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Di-*o*-tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -dimethylpiperazine,



Paramodification: Schmelzpunkt 183—184°. Glänzende Blättchen (aus heisser alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwerlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Chloroform.

<sup>1)</sup> CV s. diese Berichte XXV, 2351.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 2300.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden						pCt.
		Para			Anti			
C	74.5	74.5	74.5	—	74.0	73.6	—	
H	6.8	7.3	7.0	—	7.1	6.9	—	»
N	8.7	—	—	8.8	—	—	8.5	»

**Antimodification:** Schmelzpunkt 155—162°. Kleine Wäzchen. In allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die obige Substanz.

Von dem gleichzeitig entstandenen Oel wurde dieser Körper getrennt, indem die Masse mit concentrirter Salzsäure geschüttelt wurde. Nach einigem Stehen bildeten sich zwei Schichten. Die untere wurde nach dem Scheiden mit Aether ausgeschüttelt und ergab nur Oele. Die obere, saure, wässrige wurde mit Alkohol und Thierkohle versetzt und gekocht. Aus dem Filtrate setzten sich dann die Krystalle ab, die wiederholt umkrystallisirt wurden. Ein scharfer Schmelzpunkt ist hier ebenso wenig wie bei den anderen, im Folgenden beschriebenen Antimodificationen zu erreichen gewesen.

3) Paratoluid: Schmelzpunkt 125°.

Glänzende Blättchen (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute: 90 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$		Gefunden		
N	5.8	5.8	6.0	— pCt.
Br	33.1	—	—	33.0 »

Einwirkung von alkoholischem Kali: zwei geometrisch-isomere Piperazine.

**Paramodification:** Schmelzpunkt 248°. Lange Nadeln (aus Benzol) leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

**Antimodification:** Schmelzpunkt 191—202°. Prismen von rhombischem Querschnitt. Löslichkeit etwas bedeutender als bei dem vorigen. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit wenig Benzol versetztem Alkohol und durch Fällen mit Aether.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden					
		Para			Anti		
C	74.5	74.5	74.5	—	74.3	—	pCt.
H	6.8	7.0	6.8	—	7.0	—	»
N	8.7	—	—	8.6	—	8.7	»

Diese *p*-Ditolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -dimethylpiperazine sind identisch mit den von Hrn. Goldblatt aus der *p*-Toluidopropionsäure<sup>1)</sup> erhaltenen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2307.

4)  $\alpha$ -Naphtalid: Schmelzpunkt 158°.

Feine, zu Büscheln verwachsene Nadelchen (aus Chloroform). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Aether. Ausbeute 8<sup>0</sup> pCt.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NOBr		Gefunden	
N	5.0	5.1	4.9 — pCt.
Br	28.8	—	— 28.4 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

$\alpha$ -Dinaphtyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -dimethylpiperazin.

Nur in einer Modification erhalten; Schmelzpunkt 220—224°. Kleine schiefwinklige Tafeln (aus heissem Eisessig und Wasser), löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C	79.2	79.0	79.0 — pCt.
H	5.6	5.7	6.0 — »
N	7.1	—	— 7.1 »

Als Nebenproduct trat in sehr geringer Menge ein Körper auf, der aus Benzol in rhombischen Tafeln krystallisirte, unter Gasentwicklung bei 140° schmolz, beim weiteren Erhitzen wieder fest wurde (zwischen 150—160°) und schliesslich zwischen 200—210° wieder schmolz. Ferner wurde eine organische Verbindung isolirt, welche in Aether und Chloroform unlöslich war und unter starker Zersetzung zwischen 207—209° schmolz. Die Analyse ergab dieselben Werthe wie bei dem unten beschriebenen Derivate des  $\beta$ -Naphtylamins.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>		Gefunden	
C	69.3	68.4	— pCt.
H	5.8	6.0	— »
N	7.4	—	— 7.5 »

5)  $\beta$ -Naphtalid: Schmelzpunkt 174°.

Feine perlmutterglänzende Nadeln (aus Alkohol), löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute: 87 pCt.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NOBr		Gefunden	
N	5.0	4.9	5.0 — pCt.
Br	28.8	—	— 28.9 »

## Einwirkung von alkoholischem Kali:

 $\beta$ -Dinaphtyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -dimethylpiperazin.

Nur in einer Modification erhalten. Schmelzpunkt 268—270°. Kleine Nadelchen (aus Chloroform), schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin.

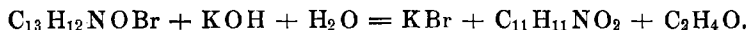
Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2$		Gefunden	
C	79.2	78.5	— — pCt.
H	5.6	5.8	— — »
N	7.1	—	7.2 7.1 »

Aus den bei der Reaction erhaltenen schmierigen Mutterlaugen wurde durch Lösen derselben in Benzol und Fällen mit Ligroin ein flockiger Niederschlag isolirt, der an der Luft verharzte. Durch rasches Filtriren, Waschen mit Aether und Trocknen im Vacuum gelang es, einen bräunlichen Körper vom Schmelzpunkt 150—156° zu erhalten, dessen Menge zur vollständigen Analyse nicht ausreichte; doch ist es nach dem Stickstoffgehalt jedenfalls ausgeschlossen, dass in dieser Substanz das Isomere des obigen Piperazins zu suchen wäre (N gefunden 4.0, bezw. 4.1 pCt.)

Aus den Chloroform- und Aetherauskochnungen des obigen Piperazins fällte Ligroin feine farblose Nadelchen, die in Aether schwer, in Chloroform etwas leichter löslich waren und in ihrer Zusammensetzung dem oben beim  $\alpha$ -Naphtalid erwähnten Nebenproducte entsprachen. Sie schmolzen bei 191—193°.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden	
C	69.3	69.1	— pCt.
H	5.8	6.0	— »
N	7.4	—	7.7 »

Die Entstehung dieser Körper würde nach folgender Gleichung verständlich sein:



Der hiernach zu erwartende Aldehyd ist zwar von mir nicht beobachtet worden, doch ist in der That bei der Zersetzung von  $\alpha$ -Brompropionsäureamid, die im hiesigen Laboratorium studirt wird, das Auftreten von Aldehyd constatirt worden. Die weitere Verfolgung der letzteren Reaction wird wohl auch Aufschlüsse über die Constitution der oben beschriebenen Verbindungen bringen.

CVII. Derivate des  $\alpha$ -Bromnormalbutyryls,  
 $\text{XNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

1) Anilid: Schmp. 98°.

Lange feine Nadeln (aus Chloroform), löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Ausbeute 95 pCt.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOBr}$		Gefunden		
N 5.8	6.1	6.0	—	pCt.
Br 33.0	—	—	32.7	»

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Nur ein Diacipiperazin, Schmp. 268°. Dasselbe ist identisch mit dem von O. Nastvogel aus Anilidobuttersäure dargestellten. Den Grund, aus welchem hier nur die eine Modification erhalten wurde, haben Bischoff und Mintz vor Kurzem schon mitgetheilt<sup>1)</sup>.

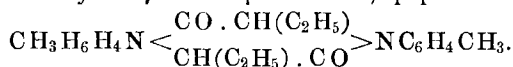
2) Orthotoluid: Schmp. 109°.

Gut ausgebildete nadelige Aggregate (aus heissem Ligroïn), leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroïn. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOBr}$		Gefunden		
N 5.5	6.0	5.6	—	pCt.
Br 31.3	—	—	31.4	»

Einwirkung von alkoholischem Kali;

Di-*o*-tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diaci- $\beta$ - $\delta$ -diäthylpiperazine,



Paramodification: Schmp. 218°. Kleine, durchsichtige, rechtwinklige Prismen (aus Chloroformlösung durch Aether gefällt), leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Antimodification: Schmp. 178—180°. Feine Stäbchen (aus Chloroformlösung durch Ligroïn gefällt). Die Löslichkeit ist in den meisten Solventien etwas bedeutender als die der vorigen Verbindung. Die Trennung der beiden Isomeren wurde durch Behandeln mit Alkohol und Wasser erzielt.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden					
		Para		Anti			
C 75.4	75.3	75.4	—	75.4	75.3	—	pCt.
H 7.4	7.7	7.6	—	7.9	7.6	—	»
N 8.0	—	—	8.4	—	—	8.1	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2317.

## 3) Paratoluid: Schmp. 92.5°.

Prismen, ähnlich den Gypskristallen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin.

Ber. für $C_{11}H_{11}NOBr$		Gefunden		
N	5.5	5.2	5.3	— pCt.
Br	31.3	—	—	30.8 »

## Einwirkung von alkoholischem Kali:

Zwei geometrisch-isomere Diacipiperazine, Paramodification, Schmp. 254—256°. Feine Prismen (aus Alkohol), in Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Antimodification: Schmp. 207—217°, kleine durchsichtige Prismen (aus Alkohol oder Aether), leichter löslich als die Paraverbindung. Die Trennung erfolgte durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Aether. Diese beiden Piperazine sind identisch mit den von Hrn. Piechowski aus *p*-Toluidobuttersäure erhaltenen <sup>1)</sup>.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_2$	Gefunden					
		Para		Anti			
C	75.4	75.1	75.3	—	75.2	75.2	— pCt.
H	7.4	7.6	7.6	—	7.7	7.9	»
N	8.0	—	—	7.9	—	—	8.1 »

4)  $\alpha$ -Naphtalid: Schmp. 151°.

15—20 mm lange, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol), löslich in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	4.8	5.1	4.8	— pCt.
Br	27.5	—	—	26.9 »

## Einwirkung von alkoholischem Kali:

Ein Diacipiperazin, Schmp. 287—289°. Farblose krystallinische Masse, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{26}N_2O_2$		Gefunden		
C	79.6	78.8	79.5	— pCt.
H	6.2	6.1	6.0	»
N	6.6	—	—	6.8 »

Aus den alkoholischen Filtraten dieser Verbindung setzten sich nach längerer Zeit Krystalle ab, die von dem gleichfalls zurückbleiben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2321.

den, sehr dicken, braunen Oel durch Absaugen getrennt und durch Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol gereinigt wurden.

$\alpha$ -Aethoxybuttersäure- $\alpha$ -naphtalid:  $C_{10}H_7NH.CO.CH(OC_2H_5)C_2H_5$ .

Feine Nadeln, Schmp. 79—80°, in allen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroin leicht löslich.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden	
C	74.7	73.9	— pCt.
H	7.4	7.4	— »
N	5.5	—	5.6 »

5)  $\beta$ -Naphtalid: Schmp. 134°.

Feine, zusammengewachsene Nadelchen (aus Aether-Alkohol), leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 80 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden	
N	4.8	4.9	4.9 — pCt.
Br	27.5	—	— 27.3 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Paramodification des erwarteten Diacipiperazins, Schmp. 304 bis 306°. Sehr feine, kleine Nadeln (aus viel heissem Benzol), in allen Lösungsmitteln schwer löslich.

Antimodification (unter den Reactionsproducten nicht enthalten), aus dem Parapreparat durch »Umlagerung« gewonnen, Schmp. 246 bis 247°. Mikroskopisch kleine Stäbchen (aus Alkohol), leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

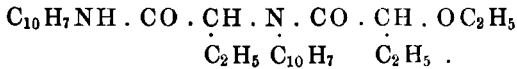
Die »Umlagerung« erfolgte in der Weise, dass 3 g Parapiperazin 12 Stunden mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler gekocht wurden. Die klare Lösung wurde unter Wasserzusatz wiederholt abgedampft, das zurückbleibende Kalisalz mit Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether ausgezogen. Dieselbe blieb als dickes Oel zurück, welches eine Stunde lang auf 140—150° erhitzt wurde, bis kein Wasser mehr entwich. Aus dem festgewordenen, zwischen 195—260° schmelzenden Rückstand liess sich durch Chloroform das Antipiperazin entziehen, während das nicht vollständig umgelagerte Parapiperazin, zwischen 300—306° schmelzend, zurückblieb (Analyse IV).

Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2O_2$	Gefunden			
	Para		Anti	
C	79.6	79.3	79.8	— — 80.3 — pCt.
H	6.1	6.2	6.4	— — 6.6 — »
N	6.6	—	— 7.0	6.5 — 6.5 »



Aus den Mutterlängen des ursprünglich gebildeten Parapiperazins hinterblieb ein dickes Oel und wenig Krystalle. Letztere wurden durch Lösen in Chloroform und fractionirtes Füllen mit Ligroïn gereinigt.

$\alpha$ -Aethoxybutyryl- $\beta$ -naphthalido- $\alpha$ -buttersäure- $\beta$ -naphthalid:



Kleine Nadeln, Schmp. 106—110°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, löslich in heissem Wasser und Ligroïn.

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$		Gefunden	
C	76.9	76.4	— pCt.
H	6.8	7.1	— »
N	6.0	—	6.6 »

Die Auffindung dieser Verbindung deutet darauf hin, dass die Schliessung des Piperazinringes in zwei Phasen erfolgt.

**CVIII. Derivate des  $\alpha$ -Bromisobutyryls:**  $\text{XNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ .

1) Anilid: Schmp. 80—82.5°, bereits früher beschrieben <sup>1)</sup>.

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Kein Piperazin. Die Aufarbeitung der anfangs öligen, nach einigen Tagen krystallinisch gewordenen Reaktionsmasse erfolgte in der Weise, dass die Krystalle durch Absaugen von Oel befreit und dann mit Essigäther extrahirt wurden. Zurück blieb Bromkalium. Aus der Essigätherlösung setzten sich lange haarfeine Nadeln ab, die beim Verbrennen Kaliumcarbonat hinterliessen und wahrscheinlich die Kaliverbindung des gleich zu erwähnenden  $\alpha$ -Oxyisobuttersäureanilides sind (K ber. 17.9 pCt., gefunden 16.7 pCt.) Das zuvor genannte Oel wurde mit Benzol und Aether ausgeschüttelt, wobei die grösste Menge zurückblieb. Aus den Ausschüttelungen krystallisirten schöne rechtwinklige Stäbchen, die in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich waren, bei 132—133° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem im hiesigen Laboratorium neuerdings von Hrn. Hube aus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure und Anilin dargestellten

$\alpha$ -Oxyisobuttersäureanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)_2$ .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$		Gefunden	
C	67.0	67.0	pCt.
H	7.3	7.6	»

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte XXIV, 1046.

Das bei den Ausschüttelungen zurückgebliebene Oel wurde nach einigen Tagen fest. Die Krystalle schmolzen zwischen 57 und 62° und dürften nach der Analogie der Orthotolylverbindung als das Aethoxyisobuttersäure-Anilid anzusehen sein.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 6.7	6.2 pCt.

2) Orthotoluid. Schmp. 63°.

Grössere Spiesse (aus Chloroform), leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 90 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$	Gefunden		
N 5.5	5.4	5.8	— pCt.
Br 31.3	—	—	30.8 »

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Das Reactionsproduct bestand aus Bromkalium, das durch Decantiren bezw. Waschen mit Wasser entfernt wurde, aus Oel und organischen Krystallen, die beim Eindampfen im Vacuum hinterblieben. Die Krystalle, in Chloroform gelöst und mit Ligroïn gefällt, stellten feine, lange, zusammengewachsene Nadeln dar, die bei 115–116° schmolzen. Sie waren in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für das		Gefunden			
	Piperazin	Isobuttersäuretoluid				
C	75.4	74.6	74.1	74.2	—	— pCt.
H	7.4	8.5	8.8	8.8	—	— »
N	8.0	7.9	—	—	8.1	8.2 »

Falls der Körper wirklich Isobuttersäuretoluid ist, so käme für die Erklärung der Bildung in Betracht, dass Hell und Mühlhäuser<sup>1)</sup> aus Bromisobuttersäureester beim Behandeln mit Silber Isobuttersäure erhielten.

In dem oben genannten Oel setzten sich nach 4 bis 5 Monaten grosse Spiesse vom Schmp. 57° ab. Dieselben sind in verdünntem Alkohol und Ligroïn schwer löslich, in Benzol löslich, in Chloroform, Aether und Aceton leicht löslich.

$\alpha$ -Aethoxyisobuttersäure-*o*-toluid.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$	Gefunden
C 70.5	69.6 — pCt.
H 8.6	8.7 — »
N 6.3	— 6.8 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2229.

3) Paratoluid: Schmp. 90°.

Kleine, feine Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 80 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	5.5	5.2	5.4	— pCt.
Br	31.3	—	—	31.0 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

Krystalle und Oel. Erstere durch Ausziehen mit Essigäther von unlöslichem Bromkalium getrennt, stellten farblose schöne Tafeln dar. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Nach ihrem Kaliumgehalt (K Ber. 16.8 pCt. Gefunden 16.2 pCt.) sind sie die Kaliumverbindung des

$\alpha$ -Oxyisobuttersäure-*p*-toluids.

Letzteres, aus dem öligen Reactionsproduct nach einiger Zeit ausgeschieden, stellt kleine Würfel dar. Schmp. 132—133°. Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, heissem Wasser (hieraus glänzende Blättchen).

Zur Identificirung wurde dieselbe Verbindung durch Erhitzen von *p*-Toluidin und  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (auf 140°) dargestellt (Analyse III).

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden		
C	68.4	68.8	—	68.2 pCt.
H	7.7	7.9	—	7.9 »
N	7.2	—	7.3	— »

4)  $\alpha$ -Naphtalid: Schmp. 116°.

Feine Nadeln (aus Chloroform), leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Ausbeute 85 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{11}NOBr$		Gefunden		
N	4.8	5.0	4.6	— pCt.
Br	27.5	—	—	27.1 »

Einwirkung von alkoholischem Kali:

$\alpha$ -Aethoxyisobuttersäure- $\alpha$ -naphtalid. Schmp. 74—76°. Schöne, längliche Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden		
C	74.7	75.1	—	pCt.
H	7.4	7.4	—	»
N	5.5	—	5.5	»

5)  $\beta$ -Naphthalid: Schmp. 135°.

Feine Stäbchen (aus Benzol), leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 90 pCt.

Ber. für $C_{14}H_{14}NOBr$		Gefunden		
N	4.8	4.7	4.6	— pCt.
Br	27.5	—	—	27.2 »

## Einwirkung von alkoholischem Kali:

$\alpha$ -Oxyisobuttersäure- $\beta$ -naphthalid: Schmp. 157—159°, feine Blättchen, leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden		
C	73.4	73.7	73.1	— pCt.
H	6.6	6.9	6.8	— »
N	6.1	—	—	6.6 »

Kaliumsalz obiger Verbindung, aus der öligen Reaktionsmasse nach dem Auskochen mit Ligroin durch Lösen des Rückstandes in Chloroform isolirt (ber. N = 5.3 pCt., gef. = 5.1 pCt.).

$\alpha$ -Aethoxyisobuttersäure- $\beta$ -naphthalid: Schmp. 50°, sehr lange breite, dünne Nadeln, in allen Mitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Gewonnen aus den Ligroinauskochungen und Chloroformfiltraten.

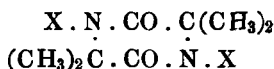
Ber. für $C_{16}H_{19}NO_2$		Gefunden		
C	74.7	74.4	74.6	— — pCt.
H	7.4	7.6	7.4	— — »
N	5.5	—	—	5.9 5.7 »

$\alpha$ -Aethoxyisobutyryl- $\beta$ -naphthalido- $\alpha$ -isobuttersäure- $\beta$ -naphthalid: Schmp. 156—165°. In geringer Menge aus den verschiedenen Mutterlaugen isolirbar. In den Eigenschaften der oben sub CVII 5 beschriebenen analogen Verbindung der normalen Buttersäure ähnlich.

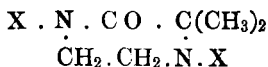
Ber. für $C_{30}H_{32}N_2O_3$		Gefunden		
C	76.9	76.9	76.9	— — pCt.
H	6.8	7.0	6.9	— — »
N	6.0	—	—	6.8 6.8 »

Durch die im letzten Kapitel geschilderten Versuche ist der Beweis erbracht, dass der Rest des  $\alpha$ -Isobutyryls in alkalisch-alkoholischer Lösung nicht an der Schliessung des Piperazinringes sich

zu betheiligen vermag, falls auf beiden Seiten desselben je 2 Methylgruppen stehen sollen:



Dagegen gelingt es, wie aus der folgenden Abhandlung hervorgeht, den Complex (Kap. CXII)

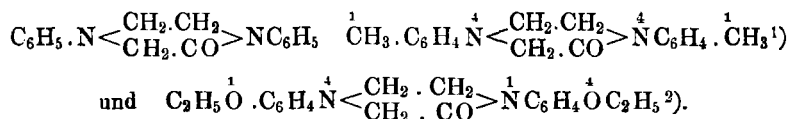


darzustellen, woraus der Einfluss der Methylgruppen (Collision im Sinne der Bischoff'schen dynamischen Hypothese) deutlich ersichtlich ist.

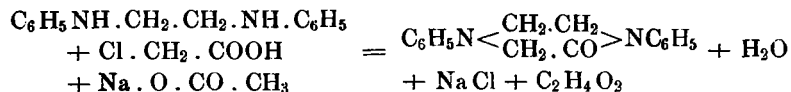
#### 438. C. A. Bischoff und Ch. Trapesonzjanz: Ueber Monoacipiperazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die Monoacipiperazine sind seither nur in den drei folgenden Verbindungen bekannt geworden:



Die Darstellung war dadurch erreicht worden, dass man die secundären Basen mit Chloressigsäure erhitze und zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs und des Wassers trockenes Natriumacetat zusetzte:



Diese Reaction war auch beim Aethylen- $\beta$ -dinaphtylamin durchführbar, während man beim Aethylen-di-orthotolyldiamin und der entsprechenden Verbindung des  $\alpha$ -Naphtylamins Schwierigkeiten begegnete<sup>3)</sup>. Da wir bei der Anwendung der beiden letzteren Basen

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und O. Nastvogel, diese Berichte XXII, 1783.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2030.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 2032, 2039.