

96. Julius Schmidt: Synthese des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chem.-technol. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.)

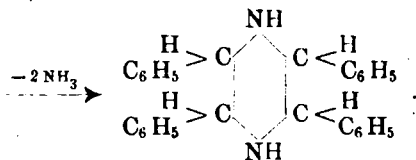
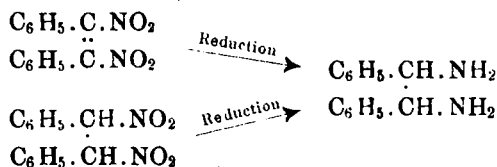
(Eing. am 18. Februar 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Nitroverbindungen, *symm.* α - und β -Diphenyldinitroäthylen, sowie *symm.* Diphenyldinitroäthan, lassen sich alle in gleicher Weise in ein und dasselbe Tetraphenylpiperazin überführen:

Man reducirt die essigsäure Lösung der Nitroverbindung in der Siedehitze mit Zinkstaub und dampft die aus der Reduktionsflüssigkeit abgeschiedene Base mit rauchender Salzsäure ein. Es resultirt dann, gleichgültig von welcher der Nitroverbindungen ausgegangen wurde, das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins vom Schmp. 254—256°.

Ohne Zweifel beruht diese Synthese auf der intermediären Bildung der den genannten Nitroverbindungen entsprechenden Amidobase der Paraffinreihe, von der sich dann je 2 Moleküle unter Ammoniakaustritt zum Piperazinderivat condensiren. Ob die Condensation schon während der Reduction, also beim Erhitzen mit Essigsäure, oder erst bei dem darauf folgenden Eindampfen mit concentrirter Salzsäure¹⁾ vollständig zu Ende geführt wird, bleibt vorläufig unentschieden.

Die Reaction lässt sich demnach durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



¹⁾ In diesem Falle würde die Synthese der Entstehung des Piperazins beim Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat entsprechen (diese Berichte 21, 758 [1888]).

²⁾ Bei der isomeren α -Verbindung muss natürlich nach der Reduction des Aethylen- zum Aethan-Derivat »stereochemische Drehung« stattfinden, damit die Condensation ermöglicht wird.

Es wird also bei der Reduction auch die Aethylenbindung gelöst, das Nitroolefin geht in das entsprechende Amin der Paraffinreihe über, sodass schliesslich ein Hexahydro- und nicht ein Dihydro-Pyrazin entsteht.

Das folgt, ganz abgesehen von den Analysendaten, mit Sicherheit auch daraus, dass das Diphenyldinitroäthan dasselbe Pyrazinderivat liefert, wie es die Dinitroolefine geben.

Ich behalte mir vor, die Synthese auf ihre allgemeine Anwendbarkeit für symmetrische Dinitroderivate der Methan- und Aethylen-Reihe zu prüfen.

Experimentelles.

Die Reduction wird für das *symm.* β -Diphenyldinitroäthylen beschrieben. Sie gestaltet sich bei den anderen, oben genannten Nitroverbindungen ebenso, nur ist eventl. für die schwerer löslichen mehr Lösungsmittel zu verwenden.

5 g β -Diphenyldinitroäthylen werden in 200 ccm heisser, 70-procentiger Essigsäure gelöst; in die schwach siedende Lösung trägt man im Verlaufe von etwa 5 Stunden 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich.

Sie wird von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit überschüssiger Natronlauge (bis zur vollständigen Lösung des Zinkhydroxyds) versetzt.

Der alkalischen Lösung wird die Base mit Aether entzogen. Die über Kaliumcarbonat getrocknete Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten ein dunkelgelbes Oel, das theilweise erstarrt. (Hinweis auf Stereoisomere!)

Der gesammte Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn das resultirende Chlorhydrat dunkelgelb oder braun gefärbt ist¹⁾, nimmt man es in verdünnter Salzsäure auf und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle wieder ein.

Das Chlorhydrat hinterbleibt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die nach dem Waschen mit Salzsäure rein sind. Aus demselben wird durch concentrirtes Alkali die Base als hellgelbes Oel abgetrennt. Zur genauen Identificirung wurde sie in Salze übergeführt.

Die Salze des Tetraphenylpiperazins krystallisiren im Allgemeinen gut.

Das Hydrochlorat der Base krystallisirt aus heisser, starker Salzsäure bei langsamer Abkühlung in langen, weissen Nadeln. Es ist

¹⁾ Bisweilen haften demselben auch geringe Mengen eines gelben Oeles an.

leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure. enthält kein Krystallwasser und schmilzt, indem es sich von 249° ab braun färbt, bei $254-256^{\circ}$ zu einer schwach braunen Flüssigkeit.

0.1450 g Sbst.: 0.3849 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1463 g Sbst.: 7.0 ccm N (3° , 746 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0940 g AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 72.55, H 6.05, N 6.05, Cl 15.33.

Gef. » 72.39, » 5.75, » 5.80, » 15.32.

Das Chloroplatinat ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisiert aus der heissen, wässrigen Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei ca. 204° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2041 g Sbst.: 0.0500 g Pt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 24.38. Gef. Pt 24.50.

Das Chloraurat ist harzig und deshalb wenig charakteristisch.

Das Pikrat bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei ca. $185-187^{\circ}$ schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 14.8 ccm N (8° , 751 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}\text{N}_8$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.44.

97. Emil Fischer: Ueber einige Derivate des Helicins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar 1901.)

Um den asymmetrischen Verlauf der Synthese, welcher nach meinen Beobachtungen bei dem Aufbau kohlenstoffreicherer Säuren aus den Zuckern durch Anlagerung von Blausäure manchmal nachgewiesen werden kann¹⁾, auf einfachere Fälle zu übertragen, haben Cohen und Whiteley²⁾ viele Ester des Menthols so behandelt, dass ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Ihre Erwartung, nach Abspaltung des Menthols ein actives Product zu gewinnen, ist aber nicht in Erfüllung gegangen.

In der gleichen Absicht habe ich schon vor längerer Zeit einige Derivate des Helicins dargestellt, bin aber in Folge von experimentellen Schwierigkeiten auch nicht zum Ziele gelangt. Obgleich ich es für wahrscheinlich halte, dass es sich durch passendere Auswahl der Bedingungen erreichen lässt, so will ich doch die Beobachtungen in der unvollendeten Form mittheilen, da ich vorläufig nicht in der Lage bin, sie weiter zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3231 [1894]. ²⁾ Proc. chem. soc. 16, 212 [1900].