drehende Imid einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als das zweite, so muss durch das Umkrystallisiren (d. h. Wegfall des niedrig schmelzenden) der Schmelzpunkt steigen, was auch der Fall ist, da der Schmelzpunkt von $108-110^{\circ}$ auf $110-112^{\circ}$ steigt.

Bewiesen wurde unsere Ansicht, dass das niedrig drehende Imid sich von der inactiven Säure ableitet, dadurch, dass es gelang, die Aepfelsäure aus den Imiden darzustellen. Die aus dem hochdrehenden Imid erhaltene Säure (oder ihr saures Ammoniaksalz) muss den Drehungswinkel der zu seiner Darstellung benutzten besitzen, während die aus den letzten Umkrystallisationen des α -Imids gewonnene Säure garnicht (oder höchstens um den zehnten Theil der reinen Säure) drehen darf. Zur Abscheidung der Aepfelsäure diente die von Einem von uns (Ladenburg l. c.) angegebene Methode für die Zersetzung der Weinsäureimide. Es ist aber bei den Aepfelsäureimiden nöthig, etwas höhere Temperaturen zu wählen, und die Zersetzung durch Barythydrat wurde daher in eingeschmolzenen Röhren bei $105-110^{\circ}$ vorgenommen. Dabei ergab sich, dass der Drehungswinkel des aus dem hochdrehenden Imid dargestellten Ammoniumhydromalats in 19.55-procentiger Lösung 1.324° ist, während die theoretische Berechnung nach der Schneider'schen Interpolationsformel 1.321° ergibt. Das aus dem zweiten Imid dargestellte Salz zeigte dagegen in 19.49-procentiger Lösung absolut keine Drehung.

Damit war unsere Vermuthung, dass nur ein Imid der activen Aepfelsäure existirt, und dass das zweite bei der Darstellung entstehende Imid ein Gemenge ist, bewiesen.

283. W. Herz: Ueber einige Derivate des Piperazins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei der grossen Aehnlichkeit, die zwischen den Formeln des Piperazins und Morpholins besteht, war es nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob man nicht durch Erhitzen mit starken Säuren unter Ammoniakabscheidung direct aus dem Piperazin zum Morpholin gelangen könnte. Zu diesem Zwecke erhitze ich Piperazin mit conc. Salzsäure zuerst im offenen Gefässe, dann im zugeschmolzenen Rohre bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 250° , ohne jedoch etwas anderes als salzsaures Piperazin zu erhalten. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt ich ebenfalls weder im offenen Gefässe, noch im zugeschmolzenen Rohre (bei $100-230^{\circ}$) eine Ammoniakabspaltung. Es bildet sich hierbei stets, wie auch schon beim Mischen

in der Kälte, ein schwefelsaures Piperazin $C_4H_{10}N_2 \cdot 2H_2SO_4$, welches weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle darstellt.

Ausserdem stellte ich auch das essigsäure Piperazin $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_3O_2$ durch trockene Destillation von salzsaurem Piperazin mit essigsäurem Natrium dar, wobei ich eigentlich die Diacetylverbindung zu erhalten erwartet hatte. Die im Retortenhalse entstehenden weiss-gelben Krusten, die nach dem Umkrystallisiren weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle darstellen, geben jedoch eine auf die genannte Formel des essigsäuren Piperazins stimmende Analyse. Ich beschreibe diesen Körper im Gegensatz zu Sieber¹⁾, der das essigsäure Piperazin durch Neutralisation von Piperazin und Essigsäure darstellte und angiebt, dass dasselbe an der Luft zersetzt werde und nicht analysirt werden könne. Zur Darstellung des Diacetyl-piperazins $C_4H_8(NC_2H_3O)_2$ erhitze ich Piperazin mit der doppelten berechneten Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 140—170°. Nach dem Kochen mit Thierkohle und Eindampfen des Filtrats entsteht die Diacetylverbindung in farblosen Tafeln, die bei 134° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Ferner erhielt ich:

Additionsproduct von Schwefelkohlenstoff und Piperazin $C_4H_{10}N_2 \cdot CS_2$.

Man löst Piperazin in Alkohol und lässt etwas mehr, als die berechnete Menge CS_2 zufließen. Es fällt ein weiss-gelber Körper aus, der bei 212° sublimirt und in Aether, Benzol, Chloroform, Wasser u. s. w. unlöslich ist. Die Analyse stimmt auf obige Formel:

Analyse: Ber. Procente: C 37.03, H 6.17, N 17.28, S 39.50.

Gef. » » 36.83, » 6.28, » 17.55, » 39.75.

Eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff in der Art, wie sie Harries²⁾ bei dem Condensationsproducte von Schwefelkohlenstoff und Aminopiperidin beschrieben hat, wurde nun versucht. Aber weder durch Sublimat noch durch alkalische Bleisalztlösung, die ich sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze im offenen Gefässe und im zugeschmolzenen Rohre (150—200°) einwirken liess, wurde bei dem von mir dargestellten Additionsproducte eine derartige Abspaltung erzielt.

Verbindung von Phosgen und Piperazin.

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen der Bestandtheile (Phosgen im Ueberschuss) und Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 50° dargestellt. Das Reactionsproduct stellt nach dem Waschen mit Alkohol einen rein weissen Körper dar, der in Wasser leicht,

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Breslau 1891.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 336.

in anderen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sich beim Erhitzen von 200° an bräunt, und bei 270° ganz schwarz geworden ist. Die Analyse ergibt die Formel $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{H}_9\text{C}_4 \\ \text{N}_2\text{H}_4\text{C}_4 \end{smallmatrix} \cdot 4 \text{HCl}$.

Analyse Ber. Procente: C 31.44, H 6.40, N 16.30, HCl 42.35.

Gef. » » 31.60, » 6.66, » 16.51, » 42.14.

Verbindung von Piperazin mit Aldehyden.

1) mit Benzaldehyd.

Beim Mischen der Bestandtheile (Benzaldehyd im Ueberschuss) entsteht sowohl beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 60° ein fester Körper, der sofort nach dem Waschen mit Aceton weiss ist, aber bereits im Exsiccator gelb wird und nach Bittermandelöl riecht. Es findet also, wie auch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, Zersetzung statt.

2) mit Formaldehyd.

Beim Erhitzen von Formaldehyd mit Piperazin (ersteres im Ueberschuss) in ca. 40 procentiger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei 70° entsteht eine schwach grüne Flüssigkeit. Lässt man das Wasser bei 70° verdunsten, so resultirt eine schwach grüne Masse, die bei 70° getrocknet wird und dann weiss erscheint. Sie bräunt sich von 170° an und ist bei 225° zusammengesintert und ganz schwarz geworden. Die Substanz war, weil kein Lösungsmittel zum Umkrystallisiren gefunden wurde, nicht ganz rein. Die Analyse stimmt auf die Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: C 49.31, H 9.58, N 19.17.

Gef. » » 49.74, » 9.25, » 19.45.

284. A. Ladenburg: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die vorstehenden Versuche, die auf meine Anregung entstanden sind, zeigen, dass es nach den bekannten Methoden nicht gelingt, die 2 Imidowasserstoffe des Piperazins durch ein 2-werthiges Radical wie CO, CS oder CH₂ etc. zu ersetzen. Aehnliche Erfahrungen hat, wie Harries¹⁾ berichtet, auch Hofmann gemacht, dem es in keiner Weise gelingen wollte, das Triäthylendiamin darzustellen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 336.