

20° bis auf 0.1—0.2 pCt., die zwischen 20 und 30° bis 0.5 pCt. als richtig betrachtet werden.

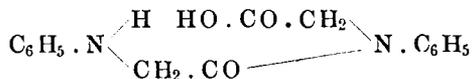
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. v. Than, spreche ich auch diesmal für seine werthvollen Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank aus.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

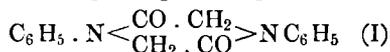
337. C. A. Bischoff: Zur Geschichte der Piperazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich im vorigen Jahre¹⁾ eine vorläufige Mittheilung machte über sauerstoffhaltige Piperazine, war dazu die unmittelbare Veranlassung eine Angabe Rebuffat's, dass er mit dem Studium einer Säure $C_{16}H_{16}N_2O_3$ sich beschäftige und dass er für dieselbe die Constitutionsformel



beanspruche. Dieselbe Formel habe ich auf Grund der Bildung der betreffenden Substanz (diese Berichte XXI, 1259) jenem Körper zuerkannt, welcher durch Spaltung des Piperazins,



entstand und welcher auch in den Nebenproducten enthalten war, die bei der Darstellung des genannten Piperazins auftraten.

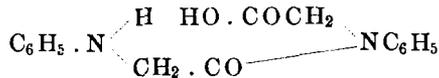
Kurze Zeit darauf erschienen einige vorläufige Mittheilungen von Widman und Abenius²⁾, in welchen abermals von einer Säure die Rede ist, der von den genannten Forschern dieselbe Formel zuertheilt wird. Unterdessen war mir die Originalabhandlung Rebuffat's³⁾ zugänglich geworden, und ich gewann alsbald die Ueberzeugung, dass die drei Säuren, denen dieselbe Constitution zuertheilt wurde, alle verschieden von einander sind. Zur Festigung dieser Ueberzeugung war es nothwendig, die Substanzen direct mit einander zu vergleichen, und ich habe daher meinen Assistenten Hrn. Hausdörfer damit be-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1257.

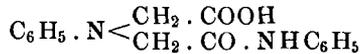
²⁾ Diese Berichte XXI, 1662.

³⁾ Gazz. chim. XVII, 231.

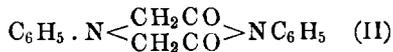
auftragt, die Versuche von Rebuffat sowohl als von Abenius zu wiederholen, worüber weiter unten berichtet wird. Die betreffende Untersuchung hat als unzweifelhaft ergeben, dass die Säure Rebuffat's im reinen Zustande höher schmilzt, als der Genannte angiebt, nämlich zwischen 211 und 213°, und dass dieselbe nicht die Constitution



besitzt, sondern als



aufgefasst werden muss. Dieser Säure, von der im Folgenden mehrere Derivate beschrieben sind, entspricht endlich ein zweites »Diketo-piperazin«,

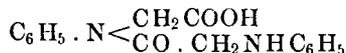


welches als structurisomer mit dem oben genannten anzusehen ist.

Bei der Wiederholung der Abenius'schen Versuche, das Piperazin (I) zu spalten, hatte sich zunächst ergeben, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali in der Weise, wie dies von Abenius und Widman¹⁾ später ausführlicher für die Spaltung des entsprechenden Orthotolylderivates vorgeschrieben wurde, der Piperazinring ziemlich glatt bis zum Phenylglycin,



gespalten wird. Da letzteres bei 126—127° schmilzt, Abenius für seine Spaltungssäure den Schmelzpunkt 129—130° angiebt, über die Analyse des Körpers jedoch keine Mittheilung macht, so lag die Vermuthung nahe, Abenius hätte durch Spaltung des Piperazins Phenylglycin erhalten und damit wäre dann die Verschiedenheit der drei Säuren erklärbar gewesen. Dem ist aber nicht so. Die Abenius'sche Säure ist in der That vom Phenylglycin wesentlich verschieden und muss nach dem weiter unten von Hrn. Hausdörfer Mitgetheilten zu Folge ihrer verschiedenen Darstellungsweisen als Phenylglycinylnphenylglycin



aufgefasst werden.

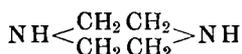
Es fehlt zur Zeit nun noch die Erklärung der Natur der von mir und später auch von Hrn. Hausdörfer mehrfach erhaltenen Säure, der wir dieselbe Constitution geben zu müssen glaubten. Der Unterschied der Eigenschaften beider Substanzen tritt namentlich im Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und den Schmelzpunkten her-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 299.

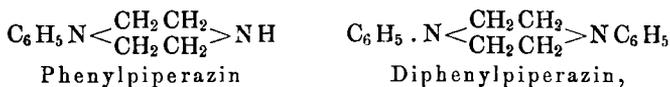
vor und ist so prägnant, dass an Beimengungen und Verunreinigungen absolut nicht gedacht werden kann. Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Rebuffat'sche oder Abenius'sche Säure in unserer rohen Säure nachzuweisen.

Zur Beurtheilung dieser wichtigen Frage ist es indess nothwendig, darauf hinzuweisen, dass auch die Piperazine, welche ich früher beschrieb, nicht identisch zu sein scheinen mit denen, welche von Widman und Abenius dargestellt worden sind. Da die Aufklärung dieser Punkte sehr gut durchgeführt werden konnte, ohne dass eine Collision der Arbeiten zu befürchten war, so habe ich mich brieflich mit Hrn. Widman über die Fortführung der Arbeiten verständigt und möchte im Folgenden auszugsweise über den gegenwärtigen Stand der Untersuchung berichten, da neuerdings auch von anderer Seite die Piperazingruppe berührt worden ist.

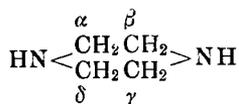
Nachdem die dankenswerthen Vorschläge Widman's: »Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten¹⁾« erschienen waren, suchte ich brieflich auch mit dem genannten Herrn eine Verständigung über die Benennung der gesättigten Ringe



zu erzielen. Da die im Folgenden beschriebenen Substanzen alle von dem angegebenen Typus sich ableiten lassen, müsste ich mit der Annahme des Namens »Piazine« stets die Zusätze Hexahydro, Tetrahydro u. s. w. machen. Ich halte es daher für gerathener, für die gesättigten Verbindungen den Ausdruck Piperazine beizubehalten, mit Piperazin speciell die obenstehende Verbindung zu bezeichnen²⁾, dagegen nach Widman's Vorschlag den Eintritt eines Sauerstoffatoms für die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe mit »Aci« zu benennen. Um endlich auch die Isomeren kurz bezeichnen zu können, schlage ich vor, die Reste oder Atome, welche die Imidwasserstoffe vertreten, ohne Präfix in dem combinirten Namen voranzustellen; also:



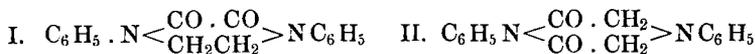
dagegen die Substitutionsstelle der Kohlenstoffatome in folgender Weise kenntlich zu machen:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 38, 185.

²⁾ Merz, diese Berichte XX, 268.

Danach sind die im Folgenden beschriebenen Diphenyldiaci-
piperazine:



Diphenyl- α - β -diaci-
piperazin

Diphenyl- α - δ -diaci-
piperazin



Diphenyl- α - γ -diaci-
piperazin.

Nachdem ich die verschiedenen Methoden kennen gelernt hatte, welche zur Darstellung der drei structurisomeren Diacipiperazine führten, hatte sich als einziger Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vermuthlichen Existenz zweier Substanzen von der Formel III ergeben, dass die löslicheren und leichter krystallisirenden Modificationen erhalten werden, wenn die Einwirkung des bei den Reactionen auftretenden Chlorwasserstoffs verhindert wird. Welche Rolle dem letzteren zuzuertheilen ist, darüber werde ich später, wenn die diesbezüglichen Versuche weitergeführt sind, mich aussprechen. Die Bearbeitung dieses Kapitels ist in sofern mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, als die vermuthlich isomeren Piperazine nur schwierig zu reinigen sind. Die Reinigung derselben ist namentlich dadurch erschwert, dass die Körper, wie ich früher schon erwähnte, meist amorph sind und aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur durch Fällung (nicht durch Verdunstenlassen) in fester Form erhalten werden können. In den folgenden Abhandlungen habe ich auszugsweise die bis jetzt im analysenreinen Zustand erhaltenen Piperazine zusammengestellt. An anderer Stelle soll später die ausführlichere Beschreibung der Darstellungsmethoden und des Verhaltens der Körper erfolgen.

338. C. A. Bischoff: Ueber hydrirte Piazine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine ursprüngliche Absicht, das Piperazin selbst einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, habe ich aufgegeben, seit die interessanten Beziehungen dieser Base zum Spermin bekannt geworden sind und Hr. Ladenburg selbst diesbezügliche Versuche angekündigt hat. Ich beschränkte mich seitdem, um Collisionen zu vermeiden, auf