

344. C. A. Bischoff: Zur Charakteristik der Piperazine.

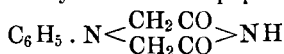
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Piperazine enthalten sämmtlich aromatische Reste an den beiden Stickstoffatomen. Durch die folgende Reaction ist nun auch die Möglichkeit eröffnet Piperazine mit nur einem aromatischen Radical darzustellen.

Die von Meyer¹⁾ angegebene Darstellungsweise des Phenylglycocollamids, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, lieferte mir keine gute Ausbeute an diesem Körper. Derselbe wird dagegen in vorzüglicher Reinheit und in grosser Menge gebildet, wenn man Anilin, Chloracetamid und Natriumacetat zu gleichen Molekeln auf ca. 120—130° erhitzt. Fehlt das Natriumacetat, so veranlasst die auftretende Salzsäure weitergehende Zersetzung. Dabei steigt die Temperatur plötzlich von 115 auf 200° und der Rückstand stellt ein sprödes röthliches Glas dar, welches sehr viel Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem sogenannten amorphen Diphenyldiacipiperazin²⁾ zeigt. Mässigt man dagegen die Temperatur durch rechtzeitiges Kühlen, so wird eine in Alkalien unlösliche Substanz erhalten, welche aus 50procentigem Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt und glatt bei 158° C. schmilzt.

Dieselbe ist das

(2) Phenyl- α - δ -diacipiperazin

	Berechnet	Gefunden
N	14.7	14.8 pCt.

Die Bezeichnung (2) soll sich auf das 2. Stickstoffatom beziehen, während das am α -Kohlenstoff befindliche mit (1) bezeichnet würde.

Die Verwendung des Chloracetamids scheint überhaupt zur Bildung mancher Piperazine sehr aussichtsreich, und möchte ich die Bitte aussprechen, für einige Zeit die hier in Betracht kommenden Reactionen mir überlassen zu wollen.

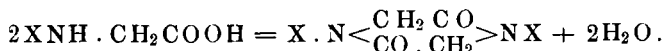
Was nun den allgemeinen Charakter der von mir und meinen Schülern dargestellten Piperazine betrifft, so verschiebe ich die Vergleichung der physiologischen Wirkungen und der Farbstoffnuancen mit denjenigen nachstehender Gruppen auf eine andere Stelle. Auch die Spaltbarkeit der Acipiperazine durch Alkalien soll, so weit daraus

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1157.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1258.

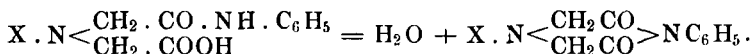
keine Collisionen mit den HHrn. Widman und Abenius sich ergeben, weiter verfolgt werden. Schon jetzt aber ist durch die mannigfaltigen Bildungsprocesse der Piperazine ein Einblick gewonnen in die Verhältnisse, welche als günstig oder ungünstig zur Ringschliessung bezeichnet werden müssen. Die interessanten hieraus sich ergebenden theoretischen Folgerungen für später mir vorbehaltend, will ich hier nur noch eine Zusammenstellung derjenigen Reactionen geben, welche überhaupt bisher zur Synthese von Piperazinen (gesättigten Piazinen) angewandt wurden:

I. Erhitzen der substituirten Glycine (Meyer, Abenius, Bischoff und Nastvogel):

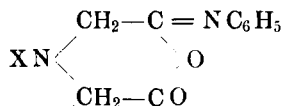


II. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Glycine (Nastvogel): Verlauf wie sub I.

III. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monoanilide zweibasischer Imidosäuren (Hausdörfer):

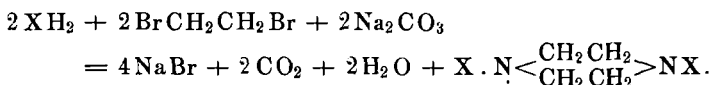


Ob letztere Körper echte Piperazine oder möglicher Weise Anilide von Lactonen folgender Formel

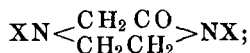


sind, konnte bis jetzt ebenso wenig wie die Frage nach der Constitution des Succinanils mit Sicherheit entschieden werden.

IV. Primäre Basen, Alkylendihaloide (A. W. Hofmann) und Soda (Bischoff):

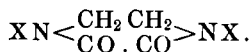


V. Secundäre Basen der Formel $\text{XNH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{X}$ und Chloressigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (Bischoff und Nastvogel):

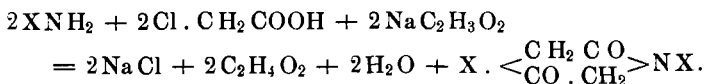


ohne Natriumacetat entstehen amorphe Producte, welche noch näher untersucht werden sollen.

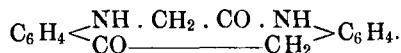
VI. Dieselben Basen mit Oxalsäure (Bischoff und Nastvogel):



VII. Primäre Basen mit α -halogensubstituirten Fettsäuren (Bischoff, Hausdörfer), unter Zusatz von Natriumacetat (Bischoff, Nastvogel, Hausdörfer):



Die abweichenden Eigenschaften der Substanzen, welche hier von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, aber sich durch Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt und in gewissem Sinne auch durch das chemische Verhalten unterscheiden, fordern zu weiteren Versuchen auf. Die vorläufige Moleculargewichtsbestimmung spricht nicht für Polymerie. Zunächst soll nun die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, ob die unlösliche, amorphe Modification eventuell einer Gruppe kernsubstituierter Phenylenverbindungen angehört, deren Typus der folgende wäre:

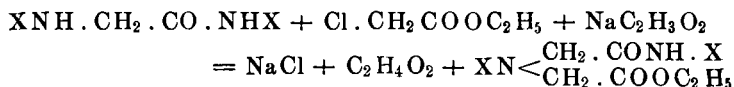


Hoffentlich giebt die Oxydation und die Einwirkung der salpetrigen Säure Aufschluss.

VIII. Primäre Basen und α -halogensubstituirte Ester (Bischoff, Hausdörfer): die schwer löslichen, amorphen Modificationen.

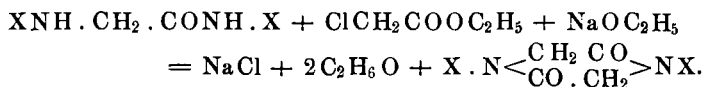
IX. Anilide substituierter Glycocolle geben mit den halogensubstituirten Estern gleichfalls die schwer löslichen amorphen Modificationen (Bischoff, Hausdörfer).

X. Die sub IX genannten Anilide reagiren mit den eben genannten Estern bei Gegenwart von Natriumacetat (Hausdörfer) folgendermaassen:



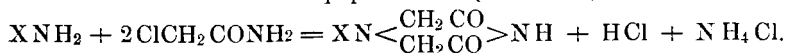
Aus diesem Ester kann die Säure und aus ihr nach III das α - δ -Diacipiperazin gewonnen werden.

XI. Dieselben Ingredientien aber mit Natriumäthylat reagiren (Hausdörfer) nach folgendem Schema:

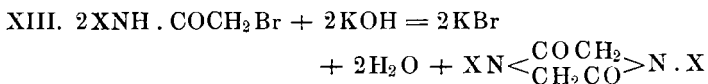


Hier wird also direct dasjenige Piperazin gebildet, welches isomer ist mit dem nach X erhaltenen. Die Verallgemeinerung dieser Reaction behalte ich mir vor.

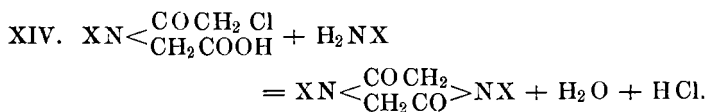
XII. Durch die Einwirkung von Chloracetamid auf primäre Basen entstehen α - δ -Diacipiperazine (Bischoff):



Der Vollständigkeit wegen schliesse ich hier noch die von Widman und Abenius aufgefundenen Reactionen an:



und



Die beschriebenen Reactionen scheinen nicht unbegrenzt für alle Homologen zu gelten. Die hierbei sich ergebenden Grenzen werden durch das Studium einer grösseren Anzahl der sich ergebenden Combinationen zu erkennen sein, worüber später berichtet werden soll.

345. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber bisubstituirte Bernsteinsäuren. I.

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

Die Erforschung der eigenartigen Isomeriefälle, welche man bei den zweifach substituirten Bernsteinsäuren beobachtet hat, veranlasste uns die Weinsäuren einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll. Die Benennung der nach Analogie der Weinsäuren zu erwartenden Isomeren wollen wir schon jetzt vornehmen, um kürzere Ausdrücke für die Discussion der verschiedenen Formeln zu haben. Nachdem sich die Ausdrücke »Rechts« und »Links« für die optisch activen Isomeren mit Recht fest eingebürgert haben, wird die Bezeichnung »Anti«, welche früher für die Linkswensäure gebraucht wurde, überflüssig und wir adoptiren dieselbe, wie dies auch der Eine von uns schon seither¹⁾ des öfteren gethan hat, für jene Configuration, in welcher nach der van't Hoff'schen Anschauung im einen System die entgegen-(»anti«)-gesetzte Reihenfolge der Bindung im räumlichen Sinne anzunehmen ist. Für

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2096 ff.; XXII, 389.