

Tritt umgekehrt Salzsäure hinzu, so verdrängt das Chlor den an e befindlichen Wasserstoff und lagert sich an der Spitze an, welche ja, sofern die Basisecken von positiven Elementen eingenommen sind, zur Anlegung der negativen, wenn die Basis dagegen von negativen besetzt ist (Silbernitrit), die positiven Elemente aufnehmen muss.

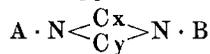
Die Modification, welche diese Vorstellung erleiden muss, wenn es sich um die räumlichen Erklärungen für Cyan- resp. Isonitrilverbindungen und für die Elemente N_2 handelt, werde ich später mit Berücksichtigung der Kräfte, welche nothwendig sind, um die ersteren leicht, die letztere schwer reagirende Verbindung anzugreifen, besprechen.

309. C. A. Bischoff: Stereochemische Studien in der Piperazin-Gruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Indem ich eine grössere Zahl gemeinschaftlich mit meinen Schülern durchgeführter Experimentaluntersuchungen im Auszuge mittheile, sehe ich mich veranlasst, die leitenden Grundgedanken in Kürze zu erörtern. Unsere Studien bezogen sich, wie dies schon im vorigen Jahre angekündigt war, auf diejenigen Reactionen, welche zur Bildung von geschlossenen Ketten des Typus



führen konnten. Wir hofften durch Ausdehnung der Experimente auf möglichst viele Variationen der Reste A und B, sowie der Grössen x und y einerseits die Frage beantworten zu können: giebt es Isomeriefälle in dieser Gruppe, welche durch die Strukturtheorie nicht erklärt werden können, und andererseits die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen überhaupt derartige »Ringschliessungen« stattfinden. Mit Rücksicht auf die Arbeitsgebiete anderer Forscher haben wir für A und B bis jetzt nur Phenyl, o- und p-Tolyl, α - und β -Naphtyl eingeführt. In Bezug auf x und y brauchten wir uns eine Beschränkung nicht aufzuerlegen und werden wir die bis jetzt studirten Fälle

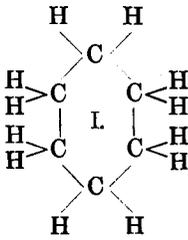
$x = y = 1$; $x = y = 2$; $x = y = 3$; $x = 1, y = 2$; $x = 2, y = 3$;
 $x = 2, y = 4$

weiter vervollständigen. Ich beschränke mich daher auch für dieses Mal mit der Besprechung des Falles $x = y = 2$, für welchen ein

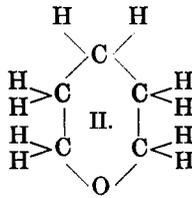
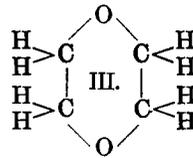
ziemlich umfangreiches Material vorliegt. Ohne die Frage nach der Richtung der Stickstoffvalenzen hier zu erörtern, muss ich doch vorausschicken, dass ohne Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen der Verlauf vieler Reactionen nicht verständlich erscheint.

Ich gebe zunächst eine Zusammenstellung der dem Piperazinring analog gebildeten sechsgliedrigen geschlossenen Ketten:

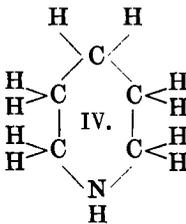
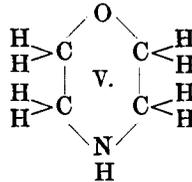
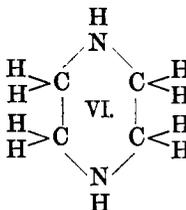
Hexamethylen



?

Dioxyäthylen¹⁾

Piperidin

Oxazin²⁾Piperazin³⁾

Von vielen dieser Ringe sind namentlich Sauerstoffsubstitutionsproducte bekannt, welche als Anhydride bezw. Säureimide charakterisirt sind, so von

II. Glutarsäureanhydrid. Schmp. 56—57°, Sdp. 282—287°.

III. Glykolid. Schmp. 220°.

Laktid. Schmp. 124.5°.

¹⁾ Vgl. Würtz, Ann. Chim. [3] 69, 323.

²⁾ Vgl. Knorr's neuere Arbeiten in dieser Gruppe.

³⁾ Vgl. Siebert, diese Berichte XXIII, 326.

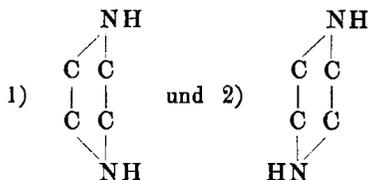
Beim Durchsehen der Arbeiten von Wislicenus über das Laktid fiel mir auf, dass die Schwierigkeiten bei der Erlangung eines Präparates von constantem Schmelzpunkt ganz dieselben zu sein scheinen, wie sie die disubstituirten Bernsteinsäuren symmetrischer Constitution zeigen. Es ist in Folge dessen sehr wahrscheinlich, dass es — im Einklang mit der van 't Hoff'schen Theorie — zwei Laktide giebt, über welche ich später berichten werde.

IV. Glutarsäureimid. Schmp. 152°.

V. Diglykolsäureimid. Schmp. 142°.

VI. Glycinimidanhydrid. Schmp. 144°.

Berücksichtigt man, dass auch zahlreiche Homologe dieser Substanzen existiren, so sieht man, dass in der Fettreihe die Bildung dieser sechsgliedrigen Ringe sich sehr leicht vollzieht. Die Configuration des Piperazins kann man sich am einfachsten so vorstellen, dass je zwei Kohlenstoffatome, mit einander verbunden, die für den Stickstoff disponiblen Valenzen unter einem Winkel von $109^{\circ} 28'$ gegen die gemeinschaftliche Bindung bethätigen. Wenn nun, was ausserordentlich wahrscheinlich ist, die Richtungen, in welchen das dreiwertige Stickstoffatom einwertige Reste bindet, untereinander nicht ohne besondere Gründe andere Winkel als $\frac{4R}{3} = 120^{\circ}$ bilden, so ergeben sich zwei räumliche Bilder für das Piperazinskelett:

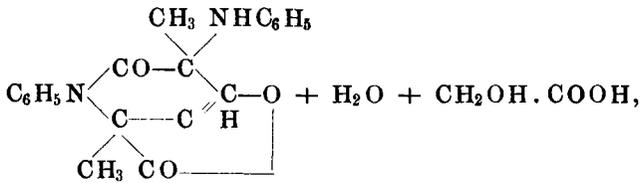


Die Bedingungen für eine Gleichgewichtslage sind in der zweiten Formel günstiger. So kann es kommen, dass von Verbindungen mit leicht beweglichen Resten nur die dieser Configuration entsprechenden fassbar sind.

Der Uebergang von 2) in 1) kann erschwert werden durch die Natur der am Stickstoff befindlichen Radicale und durch die an den Kohlenstoffatomen angelagerten Reste. Hierbei kann es, wie das Modell zeigt, vorkommen, dass die Drehung des ganzen Systems durch Anprall einzelner Reste an einander Widerstand erleidet.

In die sich so ergebende Klasse von Isomeriemöglichkeiten müssen wahrscheinlich die im Kapitel XLIV, sowie die in den Kapiteln XXXIII—XLI beschriebenen Verbindungen gestellt werden. Ferner kann die Consequenz dieser Vorstellung dazu herangezogen werden, das Nichteintreten der Ringschliessung in den meisten der im Folgenden mitgetheilten Fälle zu erklären.

entstand



so wird vielleicht auch α -Anilidoisobuttersäure anders reagieren, was ich zu verfolgen im Begriffe bin.

Ausser der Entstehung der Piperazine verfolgte ich die Festigkeit der sauerstoffhaltigen Ringe und konnte, wie die einzelnen Spaltungen mittelst Kali zeigen, auch hier den Einfluss der Alkylgruppen oder ihrer Stellung nachweisen.

Ein weiteres neu eröffnetes Gebiet umfasst die Nitroverbindungen. Viele der hierher gehörigen Oxime laden zur weiteren Untersuchung ein, da bei den Beobachtungen der Schmelzpunkte es nicht ausgeschlossen erschien, dass hier neue Isomeriefälle vorliegen. Ich fasse vorläufig, ohne auf die Constitutionsverhältnisse einzugehen, nur zusammen, dass manche Piperazine zu Isonitroverbindungen werden, in welchen diese Gruppe bei einzelnen Veranlassung zur Liebermann'schen Reaction giebt, bei anderen nicht, dass wieder andere gleichzeitig noch Sauerstoff aufnehmen und endlich wieder andere lediglich oxydirt werden. Ob in manchen Fällen der Sauerstoff die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe verwandelt oder eine Methylengruppe in die Carbonylgruppe, kann erst durch das Studium der Reductionsproducte aufgeklärt werden. Endlich will ich noch anführen, dass bei der Oxydation der Piperazine niemals¹⁾ Wasserstoff wegoxydirt wird, ohne gleichzeitig durch Sauerstoff ersetzt zu werden, Reactionen, welche den Hauptunterschied der Piperazine gegenüber den Piperidinen hervortreten lassen. Das Verhalten der Anilide der Aepfelsäure veranlasst mich, nunmehr auch die Einwirkung des Essigsäureanhydrides auf die entsprechenden Verbindungen der Glycolsäurereihe auszudehnen, so dass ich bitten möchte, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu reserviren.

¹⁾ Vielleicht bilden nur die α - δ -Diapiperazine eine Ausnahme. Vergl. Kap. 11.