

In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper löslich, etwas weniger in kaltem Alkohol und in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Das hier wirklich eine geschlossene Kette und nicht das gleich zusammengesetzte Methakrylsäurederivat der secundären Base vorlag, geht daraus hervor, dass der neue Körper durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in Lösung gebracht werden konnte und dass aus dieser Lösung durch Säuren eine amorphe, leicht zersetzliche, sowohl in Soda als in überschüssiger, verdünnter Salzsäure lösliche organische Säure gefällt werden konnte, die sich genau wie die mehrfach von uns beobachteten Piperazinsäuren verhielt.

Di-*p*-tolyl- α -dimethyl- β -acipiperazin.

Analog den vorigen aus Aethylen-*p*-ditolyldiamin dargestellt. Aus der schwefelsauren Lösung wurden durch Alkali zwei Körper gefällt, von denen der eine (Schmp. 95—96°) sich als die Ausgangsbasis erwies.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gefunden
C	80.0	80.0 pCt.
H	8.4	8.3 »

Der andere stellt Prismen dar, welche bei 129—130° schmolzen, in Chloroform, Aether, Benzol, heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Xylol sehr leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer löslich waren.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O	Gefunden	
C	77.9	78.5	78.3 pCt.
H	7.8	8.1	7.8 »

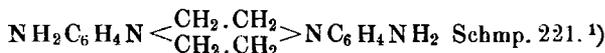
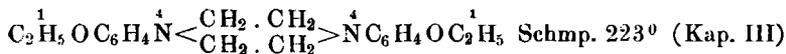
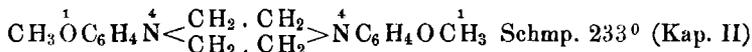
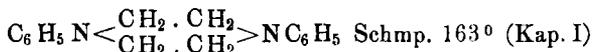
439. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Piperazingruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga]. (Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden erlaube ich mir über den Abschluss meiner Studien in der Piperazingruppe zu berichten und bemerke, dass die Kapitelangabe in den kleinen Tabellen sich auf die früher gemachten Mittheilungen¹⁾ bezieht.

¹⁾ Kap. I—LXX: diese Berichte XXII, 1977—2058; LXXI—CV: diese Berichte XXV, 2270—2353; CVI—CXIII in den beiden vorhergehenden und der vorliegenden Abhandlung.

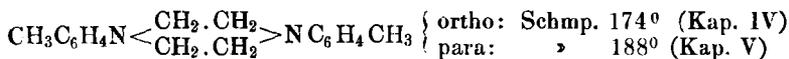
Diphenylpiperazine:



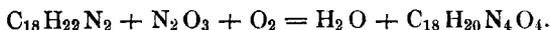
Dazu ist ferner gekommen das Monomethylderivat²⁾:



Ditolylpiperazine:



Die letzteren sind neuerdings gewonnen worden durch Reduction der früher³⁾ beschriebenen Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf die Basen. Es war damals die Frage als offen bezeichnet worden, wo der bei der Einwirkung der salpetrigen Säure aufgenommene Sauerstoff sich angelagert hätte. Nach den Analysen fand die Reaction ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

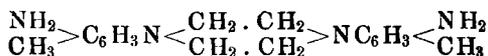


Die bei dem Ortho- und Paraproduct erhaltenen Körper ähnelten sich sehr, sie waren namentlich viel intensiver gelb, bezw. orangeroth gefärbt als das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Diphenylderivat. Schon dadurch war der Gedanke nahe gelegt worden, dass der fragliche Sauerstoff die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe verwandelt hätte, oder richtiger gesagt, dass die salpetrige Säure (sie war beim Orthokörper aus Salpetersäure und Arsentrioxyd, beim Paraderivat aus Natriumnitrit und Eisessig entwickelt worden) nicht nitrosirt sondern nitriert hatte. Die Reduction zur Amidogruppe, die in den folgenden Zeilen beschrieben ist, bestätigte die Richtigkeit der Annahme.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1779.

²⁾ Wird demnächst von Hrn. Trapesonzjanz beschrieben werden.

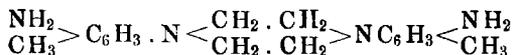
³⁾ Diese Berichte XXIII, 1983.

Diamido-di-*o*-tolylpiperazin,

Hr. Reinus unterwarf das aus Ditolylpiperazin erhaltene Nitroso-product der Reduction. Es ist früher mitgetheilt worden, dass bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure von dem genannten Piperazin zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome aufgenommen wurden¹⁾. Die Reduction sollte darüber entscheiden, ob die Sauerstoffatome in der Form von Nitrogruppen eingetreten, oder ob dieselben in der Art der Aci-Piperazine gebunden wären. Da bei der Reduction ein sauerstofffreier Körper entstand, so ist die erstere Annahme als die richtige zu bezeichnen und es muss daher dem l. c. beschriebenen Körper die Formel eines Dinitrodi-*o*-tolylpiperazins zuerkannt werden.

Die Reduction wurde durch concentrirte Salzsäure und Zinn bewerkstelligt. Durch gelindes Erwärmen wurde der Process unterstützt, wobei schliesslich alles in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt. Hierauf musste rasch abfiltrirt werden, da sonst leicht Dunkelfärbung eintrat. Die Base wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Ausser in verdünnten Säuren ist der Körper in verdünntem Alkohol, Aether und Benzol gut löslich. Die Substanz schmilzt bei 195—196° und stellt undeutlich krystallisirte, durchsichtige Aggregate vor.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₁ N ₄	Gefunden		
C	73.0	73.3	73.1	— pCt.
H	8.1	8.4	8.3	— »
N	18.9	—	—	19.1 »

Diamido-*p*-ditolylpiperazin,

Hr. Hoppen stellte sich aus Paraditolylpiperazin, Eisessig und Natriumnitrit grössere Mengen des früher beschriebenen Nitroso-productes²⁾ dar und reducirte dasselbe in der zuvor beschriebenen Weise. Als Endproduct des Processes konnte die Probe gelten, bei welcher die Salzsäurelösung auf Wasserzusatz keine Orangefärbung mehr zeigte. Die Base wurde durch Natronlauge abgeschieden und aus Benzol umkrystallisirt. Die Substanz schmolz bei 193°. Sie erwies sich als sauerstofffrei.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1983.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1984.

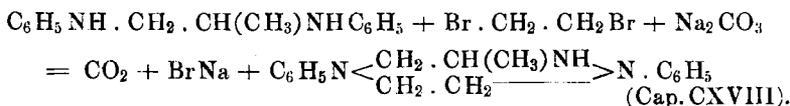
Ber. für C ₁₈ H ₂₄ N ₄		Gefunden				
C	73.0	72.1	72.2	71.9	—	— pCt.
H	8.1	8.1	8.2	8.1	—	— »
N	18.9	—	—	—	19.1	18.8 »

Die Base ist in Ligroin sowohl in der Kälte als in der Hitze schwer löslich; in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem löslich; in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Aether, Eisessig und Chloroform.

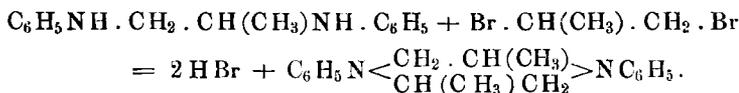
Verdünnte Salzsäure giebt ein bei 288—292° schmelzendes farbloses Salz, aus welchem Natronlauge die ursprüngliche Verbindung wieder regenerirt. Das schwefelsaure Salz stellt seidenglänzende Nadeln dar, die bei 204—210° sich schwärzen und bei 217—218° schmelzen. An der Luft oxydirt sich die Base allmählich, rascher im feuchten Zustand unter Dunkelfärbung.

Dass die Sauerstoffatome der nitrosirten Verbindungen nicht am Piperazinring sitzen, geht auch daraus hervor, dass es nicht gelang, Acipiperazine bis zu den Hydrobasen zu reduciren.

Die fünf Piperazine bilden sich sehr leicht nach den früher mitgetheilten Methoden. Auch die Ringschliessung zu den Monomethylproducten bietet keine besondere Schwierigkeit:



Dagegen begegnet man bei der Darstellung der Dimethylbasen, wie schon früher¹⁾ hervorgehoben wurde, beträchtlichen Schwierigkeiten. Die Reaction sollte so verlaufen:

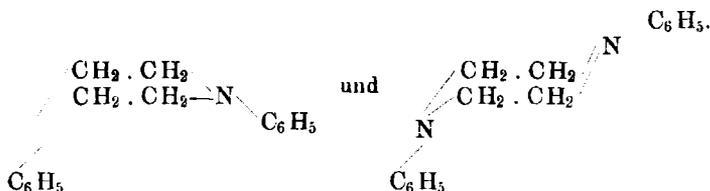


Die sonst mit gutem Erfolg zur Bindung des Bromwasserstoffs verwendeten Mittel, wie Natriumcarbonat und -acetat halfen hier nicht. Erst im Rohr bei Anwendung eines Ueberschusses der Base bei 140—145° fand die gewünschte Umsetzung statt, aber auch da blieb noch ein grosser Theil der secundären Base unzersetzt. Wir haben es hier also wieder einmal mit dem störenden Einfluss einer Methylgruppe zu thun²⁾. Die Oxydation der oben aufgeführten fünf Piperazine führte zu keinen greifbaren Resultaten. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung wesentlich von den Acipiperazinen. Die Hydro-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1978.

²⁾ Hierüber wird Hr. Trapesonzjanz demnächst berichten.

basen sind ferner sehr beständig gegen Säuren. Dies gab Veranlassung, dieselben darauf hin zu untersuchen, ob sie etwa bei höherer Temperatur durch Umlagerung in isomere Modificationen übergingen. Ich habe schon früher¹⁾ erwähnt, dass der Bau des Piperazincomplexes eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit den Hexamethylen-derivaten. Bei diesen sind ja von A. von Baeyer geometrisch-isomere Modificationen aufgefunden worden. Construiert man sich den Piperazinring mit Hilfe der Modelle, so ergeben sich zwei Lagen, die aber ohne eine Vertauschung der Substituenten in einander übergeführt werden können:



Dabei ist angenommen, dass die Stickstoffvalenzen Winkel von 120° untereinander einschliessen. Bei dem in Bezug auf die Umlagerungsverhältnisse genauer studirten Diphenylpiperazin (Schmelzpunkt 163°) hat sich herausgestellt, dass dasselbe nicht verändert wird, wenn es auf 200° nicht übersteigende Temperaturen mit concentrirter Salzsäure, alkoholischem Ammoniak, Eisessig und Essigsäureanhydrid und mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessiglösung längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird.

Wird es dagegen in Mengen von 10 g mit 50 ccm Eisessig, der bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, in einer Druckflasche 10—14 Stunden auf $200—220^\circ$ erhitzt, so geht es nach Versuchen des Hru. Dr. Walden, ohne dass beim Oeffnen der Flaschen Druck wahrzunehmen wäre, in eine klare, braungelbe Flüssigkeit über. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft, dann mit verdünnter Kalilauge versetzt, erwärmt und sodann der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Dieser Niederschlag schmolz viel niedriger als die Ausgangsbasis. Er wurde mit absolutem Aether ausgekocht. Aus der Aetherlösung fällte Ligroin zunächst eine braune, schmierige Masse, dann kamen im Filtrate von derselben gelbliche Krystalle, die bei 90° zusammensinterten und zwischen 110 und 128° schmolzen. Sie wurden erst mit fünfzigprocentigem Alkohol ausgekocht, wobei ein geringer, zwischen $140—160^\circ$ schmelzender Rückstand blieb (unzersetzte Basis), sodann die aus dem wässrig-alkoholischen Filtrate sich absetzenden Krystalle wiederholt aus 96pro-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1974.

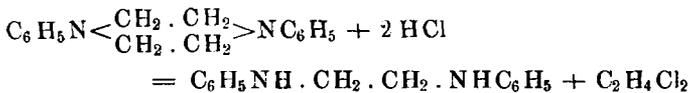
centigem Alkohol umkrystallisirt. Es resultiren zuletzt farblose, glänzende Blättchen, die der Analyse nach die Formel $C_{16}H_{17}NO$ besitzen:

Ber. für $C_{16}H_{17}NO$		Gefunden	
C	75.6	75.1	— pCt.
H	7.1	7.4	— „
N	11.0	—	11.1 „

Bei einem Vergleich ergab sich, dass der Körper, welcher gegen 123° schmolz, identisch ist mit dem früher beschriebenen¹⁾ Monoacetyläthylendiphenyldiamin:

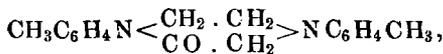
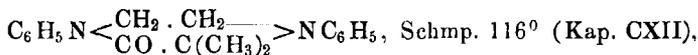
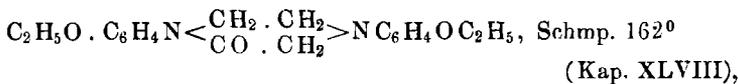
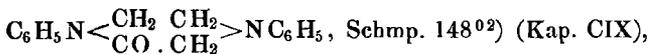


Danach war also keine Umlagerung, wohl aber eine interessante Sprengung des Piperazininges eingetreten; auf das zuerst gebildete Äthylendiphenyldiamin:



hatte der Eisessig, was im Einklang steht zu früheren Beobachtungen (l. c.), acetylirend gewirkt.

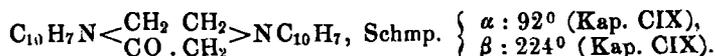
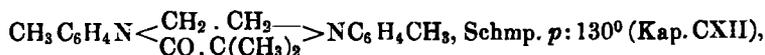
Die II. Klasse, die Monoacipiperazine, bieten ebenfalls manches Interessante. Dargestellt sind folgende:



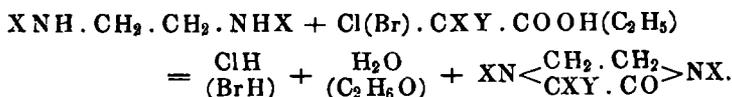
Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} o : 79^{\circ} \text{ (Kap. CIX),} \\ p : 168.5^{\circ} \text{ (Kap. LIII und diese Berichte XXII, 1785),} \end{array} \right.$

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1784.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1784.

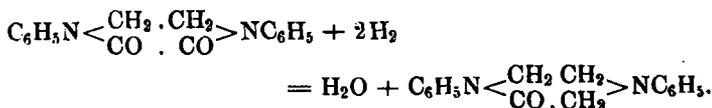


Die Bildung dieser Monoacipiperazine erfolgt nach der Gleichung:



Zum Binden des Halogenwasserstoffs wird Natriumacetat oder Natriumcarbonat verwendet. Nach dieser Reaction konnten, wie früher¹⁾ schon mitgetheilt wurde, beim Orthotoluidin und α -Naphtylamin keine Monoacipiperazine erhalten werden.

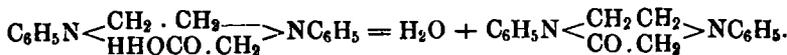
Ausser der Chloressigsäure liess ich auch die α -Brompropion-, butter-, isobuttersäure bzw. deren Ester unter den verschiedensten Bedingungen auf Aethylen-*o*-ditolyldiamin und Aethylen- α -dinaphtyldiamin einwirken, ohne aber auch nur in einem einzigen Falle ein Monoacipiperazin aus den meist schmierigen Reactionsmassen isoliren zu können. Eine zweite Methode zur Darstellung der Monoacipiperazine hat Dr. Walden aufgefunden (Kap. CIX). Sie besteht darin, dass die α - β -Diacipiperazine reducirt werden:



Die Reduction geht, wie specielle Versuche gelehrt haben, in saurer Lösung beim Verwenden von Zinn oder Zink nicht weiter.

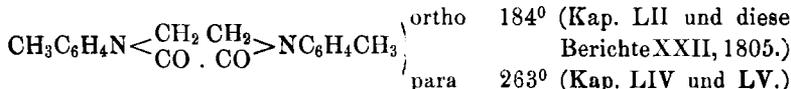
Die Oxydation führt bei diesen Körpern wieder zurück zu den α - β -Diacipiperazinen. Letztere werden aber unter Umständen weiter oxydirt.

Alkalien spalten die Monoacipiperazine in einbasische Säuren, die sich leicht in die Piperazine zurückverwandeln:

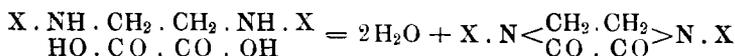


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2031.

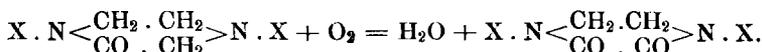
Die III. Klasse enthält erstens die α - β -Diacipiperazine:



Zwei Wege führen zu diesen Körpern: einmal die Einwirkung von Oxalsäure auf die secundären Basen:



und dann die Oxydation der Monoacipiperazine:



Nach ersterer Methode sind die noch fehlenden Derivate der α - und β -Naphthyls nunmehr erhalten worden:

CXIII. Di- α -naphthyl- α - β -diacipiperazin.

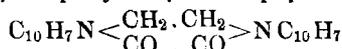
Hr. Zabko-Potopowicz erhitzte ein fein gepulvertes Gemisch von Aethylendinaphtyldiamin (Schmp. 127°) mit wasserfreier Oxalsäure (4 Mol. auf 1 Mol. Base) 3 Stunden auf 180°. Bei 150° begann die Reaction, was an dem Auftreten von Wasser im Kühlrohr zu bemerken war. Aus der Reactionsmasse wurde ein zwischen 195 und 197° schmelzender Körper durch Auskochen mit Wasser entfernt, dann der Rückstand aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Piperazin schmolz zwischen 281 und 283°. Die Krystalle, farblose, kleine Tafeln, welche mit 40 pCt. Ausbeute erhalten worden waren, waren ausser in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Anilin und Nitrobenzol in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂		Gefunden				
C	78.6	78.9	78.5	78.4	—	— pCt.
H	4.9	4.9	5.3	5.3	—	— »
N	7.7	—	—	—	7.6	7.6 »

Als dieses Piperazin mit der einer Molekel Kali entsprechenden Menge in alkoholischer Suspension 2—3 Stunden gekocht wurde, ging es in Lösung. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde die zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst und durch Salzsäure (bis zur Tropölinröthung zugesetzt) eine höchst unbeständige Säure gefällt,

die im frischen Zustande in Soda leicht löslich war, sich bei 127° unter Wasserabgabe zersetzte, bei 150° wieder erstarrte, indem sie sich in das Piperazin zurückverwandelte. Auch bei gewöhnlicher Temperatur vollzog sich allmählich dieser Uebergang, so dass von der Reindarstellung der Säure abgesehen werden musste. Ueberschüssiges Kali spaltete das Piperazin in Oxalsäure und die Ausgangsbasis.

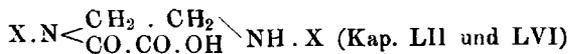
Di- β -naphthyl- α - β -diacipiperazin,



Hr. Kochanowski mischte 30 g Aethylendi- β -naphthylidiamin mit 30 g wasserfreier Oxalsäure möglichst innig und erwärmte dann das fein gepulverte Gemisch im Oelbad. Bei 157° fing die Masse an zu schmelzen. Nachdem längere Zeit auf 165° erhitzt worden war und die Wasserdampfentwicklung aufgehört hatte, war die Masse nahezu vollständig erstarrt. Dieselbe wurde gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine kleine Menge eines zwischen 200 und 202° schmelzenden gelben Pulvers aus, welches nicht weiter untersucht werden konnte. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand schmolz zwischen 247 und 250°. Nach dem Auskochen mit Eisessig stieg der Schmelzpunkt über 300°. Dieses Product wurde sodann mit Chloroform in der Hitze so lange extrahirt, als die Chloroformlösung durch Aether noch getrübt wurde (Reaction auf Diäthylendinaphthylidiamin) und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Nach dem Waschen mit Alkohol war die Substanz analysenrein. Der Schmelzpunkt lag oberhalb 360°. Die Ausbeute betrug 17 pCt. von der theoretisch berechneten Menge.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden				
C	78.7	78.1	78.7	78.5	—	— pCt.
H	4.9	5.2	5.3	5.4	—	— »
N	7.7	—	—	—	7.8	7.8 »

Das Piperazin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Aceton, Eisessig und Salzsäure. In heissem Anilin, Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid ist es löslich. Aus letzterem Mittel werden farblose Nadeln erhalten. Alkoholisches Kali spaltet je nach der Menge ebenso wie bei der α -Naphthylverbindung. Hier gelang es indess ebenfalls nicht, die der Formel



entsprechende Zwischensäure zu erhalten.

Die früher beschriebenen α - β -Diacipiperazine gehen durch Reduction in die Mono-, durch Oxydation in die Tetracipiperazine über. —

Interessante Fälle geometrischer Isomerie und Umlagerungserscheinungen zeigen die α - γ -Diacipiperazine. Die Reihe ist nunmehr folgendermassen vervollständigt:

Essigsäure:

- 1) $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle N C_6H_5$ Schmp. 263° (Kap. VIII)
 $C_2H_5O \cdot C_6H_4NC_4H_4O_2NC_6H_4OC_2H_5$ Schmp. 265°¹⁾
- 2) $CH_3C_6H_4N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle NC_6H_5$ { ortho : Schmp. 166° (Kap. XVI)
 para : > 221° (Kap. XIX)
- 3) $CH_3C_6H_4N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle NC_6H_4CH_3$ { ortho : Schmp. 160°
 (Kap. XII)
 para : > 255°
 (Kap. LXXIX)
- 4) $C_{10}H_7N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle N C_{10}H_7$ { α : Schmp. 275°
 (Kap. LXXXIII)
 β : > ob. 360°
 (Kap. XXVI und LXXXVI)

Propionsäure:

- 5) $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH \cdot CO(CH_3) \end{array} \right\rangle N C_6H_5$ { para : Schmp. 183.5° }
 anti : > 173° }
 (Kap. XXXIII, XXXVI, Kap. LXXXVII, CVI)
- 6) ${}^1CH_3C_6H_4N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH \cdot CO(CH_3) \end{array} \right\rangle N {}^1C_6H_4{}^2CH_3$ { para : Schmp. 184° }
 anti : > 162° }
 (Kap. CVI)
- 7) ${}^1CH_3C_6H_4N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH \cdot CO(CH_3) \end{array} \right\rangle N {}^1C_6H_4{}^4CH_3$ { para : Schmp. 248° }
 anti : > 195° }
 (Kap. LXXXIX, CVI)
- 8) $\alpha C_{10}H_7N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH \cdot (CH_3)CO \end{array} \right\rangle N C_{10}H_7$ { para : Schmp. 224° (Kap. CVI)
 anti : > fehlt.
- 9) $\beta C_{10}H_7N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH \cdot (CH_3)CO \end{array} \right\rangle N C_{10}H_7$ { para : Schmp. 270°
 (Kap. LXXXI, CVI)
 anti : Schmp. fehlt.

Buttersäure:

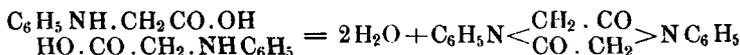
- 10) $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH(C_2H_5) \\ CH \cdot (C_2H_5)CO \end{array} \right\rangle N C_6H_5$ { para : Schmp. 268°
 (Kap. XXXV, LXXXII, CVII)
 anti : Schmp. 146°
 (Kap. XL, LXXXII)

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1791.

- 11) $\text{CH}_3^1\text{C}_6\text{H}_4^2\text{N}$ > > { para : Schmp. 218° (Kap. CVII)
anti : » 180° (Kap. CVII)
- 12) $\text{CH}_3^1\text{C}_6\text{H}_4^4\text{N}$ > > { para : » 256° (Kap. LXXXIV)
anti : » 210° (Kap. CVII)
- 13) $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ > > { para : » 289° (Kap. CVII)
anti : » fehlt.
- 14) $\beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ > > { para : » 306° (Kap. CVII)
anti : » 247° (Kap. CVII) .

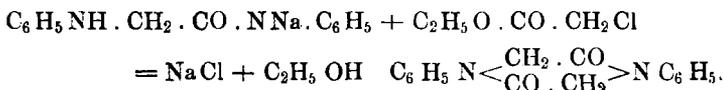
Die α - γ -Diacipiperazine entstehen nach folgenden Methoden:

a) Erhitzen der α -Anilido- etc. -Fettsäuren für sich oder mit Essigsäureanhydrid, z. B.

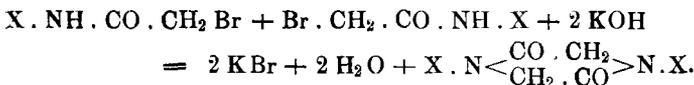


Die Reaction ist nicht bei allen Säuren durchführbar, insbesondere machen auch hier wieder einige Orthotolyl- und α -Naphthylverbindungen eine Ausnahme insofern, als die Tendenz, Kohlensäure abzuspalten so vorherrscht, dass die Piperazine nicht entstehen.

2) Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäureestern auf die Natriumverbindungen der Glycinanilide, z. B.:



3. Widman und Abenius fanden folgende Reaction:



Diese Reaction wurde von Hrn. Tigerstedt auf die Brompropion- und Bromnormalbuttersäurederivate mit gutem Erfolg angewendet, konnte aber bei den Derivaten der α -Bromisobuttersäure nicht durchgeführt werden. Der Verlauf ist da ein anderer (siehe Kap. CVIII) und zeigt wieder aufs Deutlichste den Einfluss der Methylgruppen, der auch hier im Sinne der »dynamischen Hypothese« so gedeutet werden kann, dass die durch die Häufung der Methylgruppen vermehrten Collisionen die Schliessung des Ringes verhindern.

4. Der Vollständigkeit wegen sei noch die folgende Reaction erwähnt¹⁾:



¹⁾ Widman und Abenius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 305.

Was nun die Eigenschaften der α - γ -Diacipiperazine anlangt, so sind dieselben der Reduction nicht zugänglich, wenigstens nicht unter Anwendung von Zinkstaub und Eisessig mit Salzsäure.

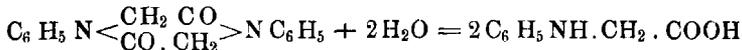
Die Oxydation verläuft etwas complicirter als bei den α - β -Diacipiperazinen. Sie führt zu den Tetracipiperazinen und durch weitere Sprengung derselben zu Derivaten der Parabansäure (s. u.).

Die Spaltung durch Alkalien erfolgt meist nur so weit, dass die Zwischensäure entsteht:



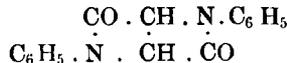
Diese Zwischensäuren sind recht unbeständig und gehen leicht wieder unter Wasserabgabe in die Piperazine über, wobei sich in mehreren Fällen die zweite geometrisch-isomere Modification bildet. Eine Spaltung durch Ammoniak haben wir nicht beobachtet.

Eine durchgreifende Spaltung bis zu den Glycinen:



konnte durch Anwendung von schmelzendem Kali oder von Natrium und Amylalkohol erreicht werden.

Im Anschluss an diese α - γ -Diacipiperazine muss ich noch einer neuen Reaction gedenken. Ich hatte früher die Absicht ausgesprochen, die Synthese dieser Piperazine dadurch zu bewerkstelligen, dass ich die Anilide etc. der Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid behandeln wollte. Diese Versuche sind nunmehr bei zahlreichen Monooxysäurederivaten durchgeführt worden. Sie ergaben einen interessanten Verlauf, wie demnächst mitgetheilt werden soll. Glykolsäure und ihre Homologen führten nicht zu Piperazinen. Wohl aber entstanden aus dem Weinsäure- und Aepfelsäureanilid Verbindungen, die den Piperazinen nahe zu stehen scheinen. Aus ersterem eine gelbe bei 234° schmelzende Verbindung, die ich vorläufig durch die Formel:



wiedergebe und die vermuthlich identisch ist mit einer analog zusammengesetzten Substanz, die sowohl aus Anilin und Bibrombernsteinsäure¹⁾ als aus Anilin und Brommalein- bzw. Fumarsäure²⁾ zu entstehen scheint.

Die in Angriff genommene Vergleichung der genannten Verbindungen, sowie die neuerdings wieder aufgenommenen Studien des

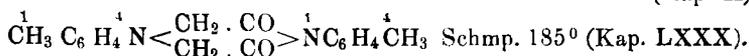
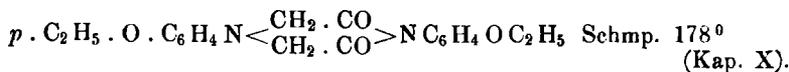
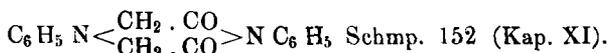
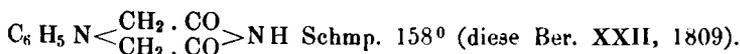
1) F. Tiemann und A. Reissert, diese Berichte XIX, 622, 1644.

2) A. Michael, diese Berichte XIX, 1377.

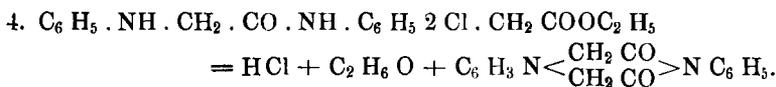
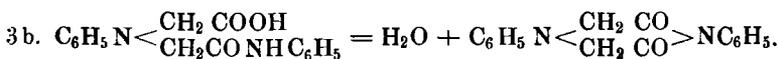
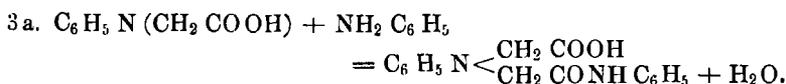
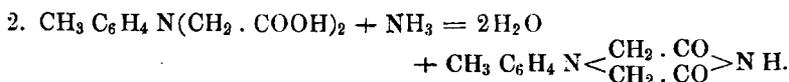
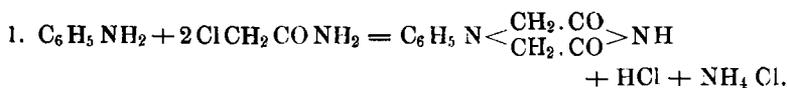
Hrn. Reissert werden wohl die Constitution der Körper in Bälde aufklären.

Ich bitte, mir die oben skizzirte Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf die Anilide etc. der Oxysäuren noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Die α - δ -Diacipiperazine sind bis jetzt durch die folgenden Verbindungen vertreten:



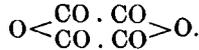
Die Bildung derselben ist auf folgende Reactionen beschränkt:



Im letzteren Falle muss zur Bindung der Salzsäure Natriumacetat angewendet werden, da Natriumäthylat, wo oben gezeigt wurde, zum α - γ -Diacipiperazin führt.

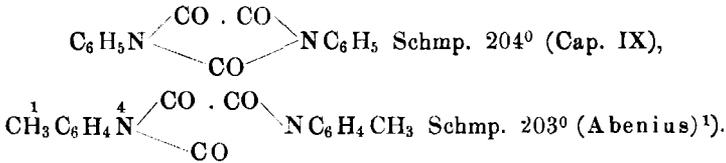
Reductionsversuche blieben erfolglos. Oxydationsversuche sind nicht in grösserem Maassstabe durchgeführt worden, da die Ausbeuten an diesen Piperazinen viel zu wünschen übrig lassen. Sehr bemerkenswerth ist die leichte Spaltbarkeit durch Ammoniak, welche zu dem Amid der Zwischensäure (siehe 3a) führt. Der Mög-

Anhydrid der Oxalsäure zu gelangen. In diesem hätten wir das fehlende Kohlenstoffsesquioxyd C_2O_3 in der bimeren Form:



Ich möchte bitten, mir das schon begonnene Studium dieser Reaction für einige Zeit zu überlassen.

Die eben besprochenen Tetracipiperazine gehen bei weiterer Oxydation in fünfgliedrige Ringe (Parabansäuren) über. Diese finden sich auch unter den Oxydationsproducten der α - γ -Diacipiperazine:



Es geht daraus hervor, dass der fünfgliedrige Ring beständiger ist als der sechsgliedrige, was an das Verhalten der Rhodizonsäure²⁾ erinnert

Auch bei anderen Reactionen habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Ringschliessung durch CO leichter eintritt als durch CO · CO. Ich hebe hier die Harnstoff- und Hydantoinderivate hervor, die sich auch von solchen Stickstoffverbindungen erhalten lassen, wo die Oxalylderivate nicht darstellbar waren:

	Schmp.	Kap.		Schmp.	Kap.
$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	258 ⁰	XLV	$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	209 ⁰	— ³⁾
<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	184 ⁰	LII	<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	fehlt	—
<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	263 ⁰	LVI	<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	228 ⁰	— ³⁾
$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CO \cdot CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	fehlt	—	$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	122 ⁰	CXIX
<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	fehlt	—	<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	93 ⁰	CXX
<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	fehlt	—	<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	129.5 ⁰	CXX
$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	fehlt	LXVI	$C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \end{array} \diagdown NC_6H_5$	139 ⁰	LXXIII
<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	fehlt	LXVII	<i>o</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	275 ⁰	LXXIV
<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	fehlt		<i>p</i> C ₇ H ₇ » » C ₇ H ₇	175 ⁰	LXXXI

¹⁾ Vergl. Abenius, J. für pr. Ch. [2] 40, 428; 41, 83.

²⁾ Nietzki und Benckiser, diese Berichte XIX, 293.

³⁾ Michler u. Keller, diese Berichte XIV, 2183, 2184.

Aus den geschilderten Verhältnissen können Beziehungen aufgestellt werden über die relative Entfernung der Bindestellen der beiden Stickstoffatome von einander, und man darf hoffen, durch weitere Häufung des Beobachtungsmateriales mit der Zeit dazu zu kommen, die Grenzen der zulässigen Spannungen in diesen ringförmigen Complexen zu erkennen. Ausserdem aber haben die von mir studirten Reactionen auch ein nicht unbeträchtliches Material zur Beantwortung der von van't Hoff angeregten Frage: in wie weit »zwei Molekeln einander als Maass angelegt werden können«, geliefert, dessen theoretische Verwerthung ich mir für eine andere Stelle vorbehalte.

440. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin. II.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hatte ich die von mir bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cantharidin erhaltenen Resultate erwähnt und nähere Prüfung derselben in Aussicht gestellt. Es ergab sich, dass etwas unverändertes Cantharidin beiden bei dieser Reaction entstandenen Körpern sehr hartnäckig anhaftet und sich selbst dann noch nachweisen lässt, wenn der Schmelzpunkt bei mehreren hinter einander vorgenommenen Krystallisationen völlig constant erschien. Das Cantharidphenylhydrazon Anderlini's (Schmp. 238^o) wurde schliesslich durch 10malige fractionirte Krystallisation aus absolutem Alkohol im Zustande völliger Reinheit erhalten. Es wurde alsdann im Dampfe siedenden Xylois getrocknet und der Analyse unterworfen, welche nun die Anderlini'sche Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestätigte.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$	
C	67.51	—	—	67.13 pCt.
H	6.55	—	—	6.29 »
N	—	9.8	10.1	9.79 »

Es handelte sich nun hauptsächlich darum, den zweiten bei 194^o schmelzenden Körper, für den die Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$ festgestellt war, eingehender zu untersuchen. Die Reindarstellung grösserer Mengen begegnete ziemlichen Schwierigkeiten. Mehrmalige Krystallisation aus Aceton, in welchem er bedeutend löslicher ist als das Can-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1468.