Contribution à l'étude des 3,5-dicétopipérazines

Autor(en): **Dubsky, J.-V.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742646

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

La formaldéhyde que l'on a trouvée dans des feuilles vertes ne se forme donc pas nécessairement selon l'hypothèse de Baeyer. Elle pourrait aussi se former, au moins en partie, par l'action de la tyrosinase sur les acides aminés. En réalité, on peut observer que l'action désaminante du ferment est accentuée par la présence de la chlorophylle, mais cela aussi bien dans l'obscurité qu'à la lumière. Il ne se produit donc pas dans ce cas une photosynthèse et la chlorophylle intervient probablement seulement par son action réductrice, comme c'est le cas pour le p-crésol.

Il semblerait à première vue résulter de ces expériences que la tyrosinase possède une nouvelle action, une action désaminante. Mais en étudiant le cas de plus près, on peut se convaincre que la tyrosinase ne désamine que grâce à son action oxydante. La présence d'oxygène est nécessaire et la désamination n'a pas lieu dans une atmosphère d'hydrogène. Il faut remarquer que l'on ne peut pas se servir d'acide carbonique à la place d'hydrogène, car les acides sont nuisibles à la tyrosinase. Dans l'atmosphère d'hydrogène il se forme un leucodérivé. Au contact de l'air le crésol-azur se produit ensuite plus vite que dans essai-témoin où l'on n'a pas laissé d'abord la réaction s'effectuer dans une atmosphère d'hydrogène.

La désamination peut donc être effectuée par une oxydase, et donner naissance aux produits nécessaires à la formation de l'urée dans le sens de la théorie de Hofmeister. Ces résultats peuvent aussi laisser supposer une décomposition des matières protéiques qui, passant intermédiairement par le formiate d'ammoniaque et la formamide, aboutirait à l'acide cyanhydrique.

J.-V. Dubsky (Zurich). — *Contribution à l'étude des 3,5-dicétopipérazines.*

Tandis que les 2,5-dicétopipérazines (formule I) sont faciles à obtenir, la préparation des 3,5-dicétopipérazines, ou 3,5-dicéto-hexahydro-1-4-diazines, rencontre de sérieuses difficultés. On obtient le type fondamental de cette série, l'*iminodiacétimide* (II) en partant de l'iminodiacétonitrile $NH\ (CH_2 . CN)_2$ et en passant par les intermédiaires

$$NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2 \rightarrow NH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \rightarrow NH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2 .$$

La sublimation de l'iminodiacétamide dans le vide fournit des traces de l'imide, à côté d'une grande quantité de l'amide non altérée. Le résidu de cette sublimation est la 2-5-dicéto-1-4-diacétamide-hexahydro-1-4-diazine (III). L'acide nitrique absolu convertit l'iminodiacétimide en un dérivé nitré (IV) qui, en solution aqueuse, passe à l'état d'un corps bleu indigo amorphe et insolu-

ble dans tous les dissolvants. L'acétylimide V, introduite dans l'acide nitrique absolu, reste inaltérée. La méthylimide VI se comporte tout autrement : à froid on n'obtient pas de produit déterminé, mais à la température d'ébullition de l'acide nitrique il se forme de beaux feuillets cristallins de la composition $C_5 H_4 O_4 N_2$, que l'auteur considère comme étant la 2-3-5-6-tétracéto-1-méthylhexahydro-1-4-diazine (VII) (travail de M. Petters).

L'acide nitrique absolu transforme la 3-5-dicéto-1-acétamidehexahydro-1-4-diazine (VIII) en acide tétracéto-hexahydro-1-4-diazine-1-acétique (IX). La phényliminodiacétimide (X) donne dans les mêmes conditions un dérivé dinitré (XI) (travail de Mlle W.-D. Wensink).

En partant de l'iminodipropionitrile

$$NH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right)_2,$$

et en passant par les intermédiaires

$$NH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right)_2,\quad NH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}\right)_2\quad \text{et}\quad NH\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot NH_2\end{matrix}\right)_2,$$

on arrive à l'*iminodipropionimide* (XII). Le résidu de la sublimation de ce dernier corps est un composé $C_6 H_{13} O_2 N_3$ qui correspond probablement à la formule XIII. Traitée par l'acide nitrique absolu, l'iminodipropionimide fournit la nitramine (XIV), tandis que son dérivé acétylé (XV) reste inaltéré (travail de Mme St. Izdebska-Domanska et de Mlle W.-D. Wensink).

L'étude de la série iminobutyrique n'a pas encore donné de résultats définitifs. En soumettant l'iminodibutyronitrile (XVI) à l'action de divers agents saponifiants, on a obtenu, tantôt l'acide amino-isobutyrique $NH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CO_2H$, tantôt son anhydride interne (XVII). En employant le peroxyde d'hydrogène, on voit se former, avec un rendement très faible, un corps bien cristallisé de la formule $C_{19} H_{38} O_4 N_6$; il semble que, dans ce cas, le nitrile soit décomposé en diamide et acétone, qui se condenseraient pour donner naissance à un corps possédant la formule XVIII.

$$HN<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CO\text{-}CH_2\end{matrix}>NH \qquad\qquad HN<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

I II

$$H_2N\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CO\text{-}CH_2\end{matrix}>N\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2$$

III

$$NO_2\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad\qquad CH_3\text{-}CO\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

IV V

$$CH_3\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad CH_3\text{-}N<\begin{matrix}CO\text{-}CO\\CO\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

VI VII

$$H_2N\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad HO_2C\text{-}CH_2\text{-}N<\begin{matrix}CO\text{-}CO\\CO\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

VIII IX

$$C_6H_5\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad (NO_2)_2C_6H_3\text{-}N<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\\CH_2\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

X XI

$$HN<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{-}CO\\CH(CH_3)\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad HN<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{-}CO\\CH(CH_3)\text{-}CO\end{matrix}>N\text{-}NH_4$$

XII XIII

$$NO_2\text{-}N<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{-}CO\\CH(CH_3)\text{-}CO\end{matrix}>NH \qquad CH_3\text{-}CO\text{-}N<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{-}CO\\CH(CH_3)\text{-}CO\end{matrix}>NH$$

XIV XV

$$HN\left(C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2 \qquad HN<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{-}CO\\CO\text{-}C(CH_3)_2\end{matrix}>NH$$

XVI XVII

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}N\left(C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CONH_2\end{matrix}\right)_2\\N\left(C<\begin{matrix}CONH_2\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2\end{matrix}$$

XVIII

S. Reich (Genève). — *Sur les acides m-nitrobromocinnamiques* (avec M. S. Kœhler et Mlle E. Lubeck).

En faisant agir la potasse alcoolique sur l'acide m-nitro-phényl-αβ- dibromopropionique, on obtient l'acide m-nitro-α-bromocinnamique, $NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CBr\text{-}COOH$, fusible à 116°. Sous l'influence de certains agents chimiques ou de la lumière solaire, cet acide se convertit en un stéréo-isomère qui fond à 217°.

En faisant agir l'acide bromhydrique sur l'acide m-nitro-phénylpropiolique, on obtient l'acide m-nitro-β-bromocinnamique, $NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CBr{=}CH\text{-}COOH$, fusible à 186°. Exposé à la lumière solaire, cet acide se transforme en un stéréo-isomère qui fond à 132°. Les auteurs ont fait une étude comparée des propriétés additives de ces quatre acides et des phénomènes d'isomérisation auxquels ils donnent lieu.

A. Bistrzycki et W. Schmutz (Fribourg). — *De l'action des 1,2-diamines sur quelques lactones.*

Les 1,2-diamines peuvent, comme l'ammoniaque, entrer en réaction avec les lactones. Les auteurs ont examiné à ce point de