

Aehnlich wirkt auch Antimonpentasulfid auf Natriumsulfid ein, nur dass hier begreiflicher Weise nur Tetrathioantimonat entsteht.

Endlich glaubten wir noch zu einem Monothiosalz gelangen zu können, indem wir Natriummetantimonat mit einer Lösung von Schwefelnatrium kochten. Die einfache Addition erfolgte nicht, wohl aber bildete sich wiederum Tetrathioantimonat.

Es scheint nach den mitgetheilten Versuchen, als ob Thioderivate der Antimonsäure, welche weniger als vier Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt haben, in wässriger Lösung und bei mittlerer Temperatur nicht existenzfähig sind.

Aschersleben, im April 1888.

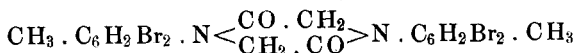
209. P. W. Abenius und Oskar Widman: Ueber das Bromacetorthotoluid und einige daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In dem uns heute zugegangenen Heft der Berichte lesen wir einen Aufsatz von C. A. Bischoff, »Ueber die Zersetzung von Aniliden bei höherer Temperatur«, welcher uns zu folgender Mittheilung veranlasst:

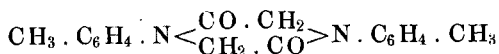
Schon im Februar 1886 begannen wir eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf *o*-Acetoluid bei hoher Temperatur, welche uns bald zur Entdeckung von mehreren von den nun in dem citirten Aufsätze kurz beschriebenen Verbindungen führte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind seitdem in 3 Abhandlungen niedergelegt worden, welche am 10. November 1886 und 14. September 1887 an die Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften eingereicht und in »Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar« in schwedischer Sprache abgedruckt wurden. Ausserdem haben wir über diese Untersuchung in zwei ziemlich ausführlichen Abhandlungen berichtet, welche schon am 1. October vorigen Jahres an die Redaction dieser Berichte eingegangen waren, welche aber dem Wunsche der Publicationscommission gemäss zur Kürzung wiedergeschickt wurden. Leider ist das Umredigiren der Mittheilungen zufolge der Krankheit des Einen und des Mangels an Zeit des Anderen von uns bis jetzt verzögert worden. Um indessen noch grösseren Collisionen womöglich vorzubeugen, liefern wir heute folgende Mittheilungen und hoffen bald ausführlicher an einem anderen Orte in deutscher Sprache berichten zu können.

Wenn das *o*-Acetoluid bei 160° bromirt wird, entsteht ein *o*-Bromacetdibromtoluid, welches beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von einem Moleküle Kaliumhydrat Bromwasserstoff verliert und in ein bei 277° schmelzendes, in Blättern krystallisirendes »Tetrabromdiorthotolyldiketopiperazin«:



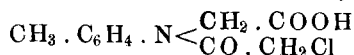
übergeht. Um die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, haben wir eine ausführliche Untersuchung über aromatische Brom- (resp. Chlor-) acetamidoderivate und ihre Abkömmlinge und zwar in erster Linie als am nächsten liegend über die Derivate des Bromacetorthotoluids unternahmen müssen.

Das Bromacet-*o*-toluid, durch Zusammengiessen der Benzollösungen von *o*-Toluidin und Bromessigsäurebromid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Sowohl dieses als das Chloracet-*o*-toluid (bei 111—112° schmelzende Nadeln) geben beim Kochen mit einem Moleküle Kaliumhydrat, in Alkohol gelöst, wohl ausgebildete, farblose, bei 159—160° schmelzende Tafeln. Dass diese Verbindung in der That nach der Formel

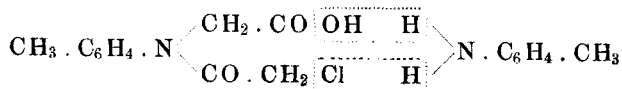


zusammengesetzt ist und somit als ein »Di-*o*-tolyldiketopiperazin« bezeichnet werden kann, haben wir durch eine andere Synthese bewiesen, welche diese Constitution ganz klar legt.

Wir haben nämlich zunächst das *o*-Tolyglycin und daraus das aus Benzol in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln krystallisirende, bei 116—117° schmelzende Chloracetyl-*o*-tolyglycin:



durch Zusammenbringen der Aetherlösungen von Chloracetylchlorid und *o*-Tolyglycin dargestellt. Erhitzt man nun diese Verbindung oder das analog zusammengesetzte, bei 124° schmelzende Bromacetyl-*o*-tolyglycin mit 2 Molekülen *o*-Toluidin im Schwefelsäurebade bis auf 160°, bis alle Gasentwicklung zu Ende ist, so erhält man in dem Reactionsproducte ganz dieselbe, bei 159—160° schmelzende Verbindung:



Diese Auffassung der Constitution wird durch folgende, von uns gemachte Beobachtungen gestützt.

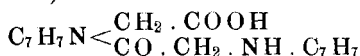
Das fragliche Piperazinderivat ist sowohl in Basen als verdünnten Säuren unlöslich. In rauchender Salzsäure aber löst es sich auf und

giebt mit einer stark sauren Platinchloridlösung ein in gelben Prismen krystallisirendes Chloroplatinat, welches bei 176° schmilzt und nach der Formel



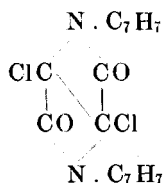
zusammengesetzt ist.

Kocht man das Ditolyldiketopiperazin mit einem ziemlich grossen Ueberschuss an alkoholischer Kalilauge etwa eine halbe Stunde, so kann man aus dem erhaltenen Reactionsproduct einen leicht verharzenden, bei 129° schmelzenden Körper isoliren, welcher sowohl in Basen als Säuren leicht löslich ist und den Analysenergebnissen gemäss nichts anderes als *o*-Tolylglycinylo-tolylglycin (*o*-Tolylglycin-*o*-tolylamidoessigsäure):



darstellt. Dieselbe Verbindung wird auch beim Kochen des Piperazinderivates mit rauchender Salzsäure gebildet. Löst man aber die gebildete Säure in verdünnter Salzsäure und lässt die Lösung 24 bis 48 Stunden in Ruhe oder kocht sie kurze Zeit, so wird das Ditolyldiketopiperazin wieder gebildet.

Sehr interessante Ergebnisse erhielten wir bei der Behandlung des Di-*o*-tolyldiketopiperazins mit Phosphorpentachlorid bei 140° . Die Masse schmolz sogleich unter Chlorwasserstoffentwicklung, erstarrte aber schon nach zwei Minuten und lässt sich dann durch Krystallisationen leicht reinigen. Die neue Verbindung krystallisirt in feinen, weissen, weichen Nadeln, welche bei $200 - 201^{\circ}$ schmelzen. Der Körper muss nach den Analysenzahlen, welche bei der Analyse von sowohl der Verbindung selbst als auch dem entsprechenden Phenylderivate (siehe folgende Mittheilung) erhalten wurden nach dem Schema



zusammengesetzt und nach der Gleichung



gebildet worden sein.

Upsala, den 28. April 1888. Universitätslaboratorium.