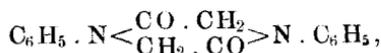


**300. P. W. Abenius: Ueber einige aromatische halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Verbindungen.**

(Eingegangen am 16. Mai.)

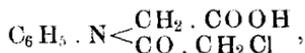
Nach Aufforderung von Prof. O. Widman habe ich die in der vorigen Mittheilung kurz beschriebene Untersuchung über gewisse Orthotolylderivate auf entsprechende Phenyl-, Paratolyl-, Paraxylyl- und andere Derivate ausgedehnt. Aus Anlass des im letzten Hefte dieser Berichte publicirten Aufsatzes von C. A. Bischoff theile ich die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz mit und werde über dieselben später an anderem Orte näher berichten. Die meisten der unten erwähnten Verbindungen sind schon genau untersucht und analysirt worden.

Aus dem Bromacetanilide (Schmelzpunkt 130—131°) oder dem schon von P. J. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen Chloracetanilide wurde nach der in der vorigen Mittheilung erwähnten Methode das »Diphenyldiketopiperazin«:



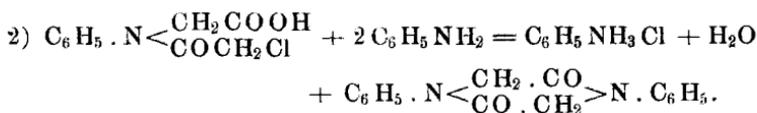
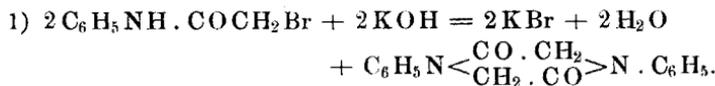
als feine, weisse, bei 263° schmelzende Nadeln erhalten.

Ganz dieselbe Verbindung bekam ich auch, wenn ich das Chloracetylphenylglycin:

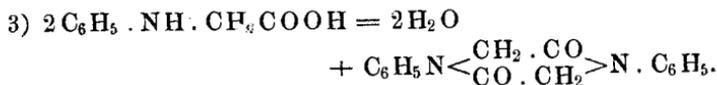


welches aus Benzol in wohl ausgebildeten bei 132—133° schmelzenden Blättern oder Prismen krystallisirt, mit Anilin auf 140—150° erhitze oder nur das Phenylglycin allein eine Zeit lang auf einer Temperatur von etwa 140° erhielt, wobei sich die Zersetzung unter langsamer Gasentwicklung und Wasserabscheidung vollzog.

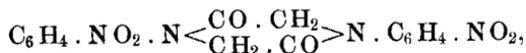
Die 3 von mir beobachteten Bildungsweisen des »Diphenyldiketopiperazins« können somit durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1152.



Beim Nitiren ergab das »Diphenyldiketopiperazin« ein Dinitrodiphenyldiketopiperazin:



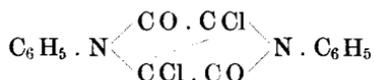
welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist und bei sehr hoher und darum nicht bestimmbarer Temperatur schmilzt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht diese Nitroverbindung in eine in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirende Amidoverbindung über.

Beim Kochen des Diphenyldiketopiperazins mit alkoholischer Kalilauge oder rauchender Salzsäure erhielt ich das Phenylglycinylnphenylglycin:



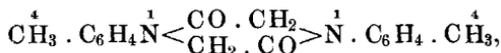
welches bei etwa 129—130° schmolz.

Wenn das fragliche Piperazinderivat mit Phosphorpentachlorid in derselben Weise, wie im vorigen Aufsätze betreffs des *o*-Tolylderivates erwähnt, behandelt wurde, entstand ein Körper, welcher sich aus Alkohol in prismatischen, bei 247° schmelzenden Krystallen abschied. Er enthält 1 Molekül Krystallalkohol, welches bei 100° entweicht, wonach die Substanz nach dem Schema:



zusammengesetzt ist, wie aus den Analysenzahlen unzweifelhaft hervorgeht.

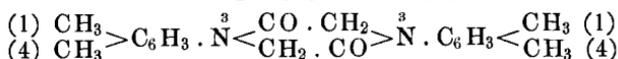
Von dem *p*-Toluidin ausgehend habe ich auch einige hierher gehörende Verbindungen untersucht. Bei der Behandlung des Bromacetparatoluids (bei 164° schmelzende Nadeln) mit alkoholischer Kalilauge bekam ich nämlich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, bei 252—253° schmelzendes Di-*p*-tolyldiketopiperazin:



neben einem in grossen, glänzenden, bei 32° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper, der sich bei der Analyse als ein Aethylglykolymparatoluid:  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  erwies.

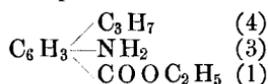
Das Di-*p*-tolyldiketopiperazin habe ich übrigens auch durch blosses Erhitzen von *p*-Tolyglycin bis auf 200° dargestellt.

Aus dem *p*-Xylidin habe ich das Bromacet-*p*-xylidin:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_2\text{Br}$  (bei  $145^\circ$  schmelzende Nadeln) dargestellt und daraus das Di-*p*-xylyldiketopiperazin:



erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei  $203^\circ$ .

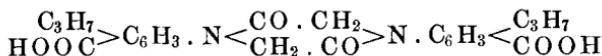
Schliesslich habe ich auch diese Untersuchung auf die *m*-Amidocuminsäure ausgedehnt. Zuerst stellte ich den *m*-Amidocuminsäureäthylester (Schmelzpunkt  $51-52^\circ$ )



dar und daraus den Bromacetamidocuminsäureäthylester, (Schmelzpunkt  $106-107^\circ$ ):



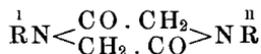
Bei der Zersetzung dieser Verbindung mit kochender, alkoholischer Kalilauge bildete sich eine Säure, welche bei der Analyse Zahlen ergab, welche genau mit der erwarteten Formel:



stimmten. Die freie Säure schmolz nicht beim Erhitzen, der daraus dargestellte Aethylester aber bei  $187-188^\circ$ .

Ausser den schon erwähnten habe ich auch eine Reihe anderer Versuche ausgeführt, um den Charakter und das chemische Verhalten hierher gehörender Verbindungen näher zu studiren. Auf eine Beschreibung derselben gehe ich jedoch bei dieser Gelegenheit nicht ein. Das in diesem und dem obigen Aufsätze schon Mitgetheilte dürfte genug sein, um zu zeigen, dass Prof. Widman und ich schon seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt gewesen sind, wie diejenigen, welche C. A. Bischoff jetzt unter anderen angekündigt hat, und hoffen wir uns dadurch das Recht gesichert zu haben, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen, besonders da unsere Arbeiten auf diesem Gebiete mindestens in einer gewissen Richtung viel weiter als diejenigen von Bischoff und seinen Schülern fortgeschritten zu sein scheinen.

Besonders möchte ich mir das nähere Studium der Reactionsproducte mit Phosphorpentachlorid und die Darstellung der Piperazin-derivate von der allgemeinen Formel:



welche letztere wahrscheinlich nach der oben angeführten Gleichung 2 leicht zu bekommen sind, vorbehalten.

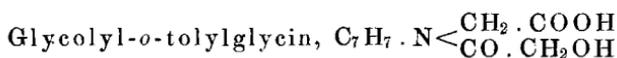
Was nun schliesslich die übrigen Verbindungen, welche Bischoff in seiner Mittheilung erwähnt, nämlich das »Diphenyltetraketopiperazin« und hierher gehörende, 8- und 10-gliedrige Ringe enthaltende Körper anbetrifft, so ist es natürlicher Weise nicht unsere Absicht in dieses von dem genannten Forscher entdeckte Arbeitsfeld einzugreifen.

301. P. W. Abenius: Ueber eine neue Klasse aus den  
Glycinen derivirender Lactone.

[Vorläufige Mittheilung.]

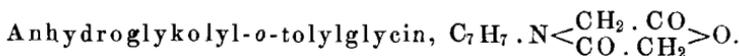
(Eingegangen am 16. Mai.)

Im Zusammenhang mit der in den vorstehenden zwei Mittheilungen kurz skizzirten Untersuchung habe ich einen Körper dargestellt, welcher als der erste Repräsentant einer neuen Klasse von lactonartigen Körpern unzweifelhaft aufgefasst werden muss. Obwohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich doch genöthigt, das bisher erhaltene Resultat mitzutheilen, um mir das Arbeitsfeld zum weiteren Studium zu reserviren.



Wird das oben von Widman und mir kurz beschriebene Chloracetyl-*o*-tolylglycin mit überschüssiger Sodalauge gekocht, so geht es unter Schäumen in Lösung. Nach einer Weile ist die Reaction beendet und man hat nur die alkalische Lösung genau mit einer Säure zu neutralisiren, um die neue Verbindung bald fast vollständig und beinahe ganz rein auskrystallisiren zu sehen. Sie schießt dabei in schönen sechsseitigen Blättern oder Prismen an, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton u. s. w. sehr leicht löslich, in Benzol aber ziemlich schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144°.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>11</sub>	59.19	59.41 pCt.
H <sub>13</sub>	5.83	6.47 »
N	6.28	6.63 »
O <sub>4</sub>	28.70	— »
	<u>100.00.</u>	



Wird der so erhaltene Körper im Schwefelsäurebade bis auf 160° erhitzt, so schmilzt er unter starkem Schäumen, während das Wasser