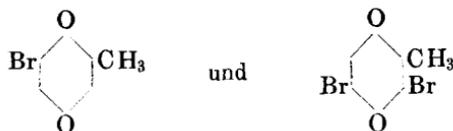


auf meine Veranlassung unternommen hat, Mono- und Dioxim, während *m*-Mono- und *m*-Dibromtoluchinon von den Formeln



ersteres von Claus und Jackson<sup>1)</sup>, letzteres von Claus und Hirsch<sup>2)</sup> dargestellt, nur Monoxime liefern.

Freiburg i./Br., im November 1888.

Universitätslaboratorium.

### 610. L. Rügheimer: Ueber Hippuroflavin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. November.)

Die Untersuchungen, die Ueberführung der Hippursäure in einen Isodichinolinabkömmling mit Hülfe von Phosphorpentachlorid betreffend, über welche ich vor längerer Zeit berichtet habe<sup>3)</sup>, gaben Anregung zu einer Reihe von Versuchen, welche die Auffindung eines bequemeren Weges zum Uebergang von der genannten Säure zu einem dem Isochinolin nahestehenden Körper bezweckten. Zwar führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele; indessen lieferten doch einige derselben Resultate, welche zu einer weiteren Bearbeitung einluden. Ueber einige dieser Resultate gestatte ich mir, in dieser und der nachfolgenden Abhandlung kurze Mittheilungen zu machen.

Behandelt man anstatt der Hippursäure den Hippursäureäthylester mit Phosphorpentachlorid und zwar in der Weise, dass 1 Mol. Ester mit 2 Mol. des Chlorids in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erwärmt werden, so schmilzt zunächst der Ester und nach und nach löst sich das Phosphorpentachlorid unter Salzsäureentwicklung. Wird die so

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. II, 38, 326.

<sup>2)</sup> J. Hirsch, Dissertation, Freiburg 1888.

<sup>3)</sup> Diese Untersuchungen sind noch nicht vollständig abgeschlossen; ich bin mit der Weiterführung derselben zur Zeit noch in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Saggau beschäftigt.

erhaltene gelbe bis gelbrothe Lösung noch warm in ein Einschlussrohr gefüllt und 8 Stunden lang auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so erhält man nach dem Wiedererkalten eine mit ziemlich grossen, dunkelbraunen Krystallen durchsetzte, dunkel gefärbte Flüssigkeit. Steigert man die Temperatur, erhitzt man auf  $160^{\circ}$ , so entsteht zwar derselbe Körper, jedoch erscheint er tiefer gefärbt. Vermehrt man andererseits die Menge des Phosphorpentachlorids, indem man in das Einschlussrohr noch 4 g zu der wie oben erhaltenen Lösung bringt, so erhalten zwar die Krystalle ein reineres Aussehen, indessen ist die Ausbeute kleiner, und gleichzeitig zeigt die Bildung von Salmiak in diesem Falle, dass eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hat.

Ich trug die nach dem Erhitzen im Rohr erhaltene Masse in Alkohol ein, in welchem die Krystalle ungelöst blieben, filtrirte nach dem Erkalten und wusch so lange mit Alkohol nach, bis derselbe fast ungefärbt ablief. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich. In heissem Eisessig löst sich der Körper in sehr geringer Menge und fällt nach dem Erkalten langsam in Form gelber, glänzender, kurzer Nadeln oder Säulen aus. Zur Reinigung durch Krystallisation eignet sich am besten Nitrobenzol. Zwar ist er auch in diesem Mittel sehr schwer löslich, aber immerhin in der Hitze so viel mehr als in der Kälte, dass er sich mit Vortheil daraus umkrystallisiren lässt. Man erhält ihn so in Form einer aus kleinen, glänzenden Kryställchen bestehenden gelben Masse. Ich nenne den Körper Hippuroflavin.

Das Hippuroflavin schmilzt beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  noch nicht; es fängt bereits unterhalb dieser Temperatur an, sich unter theilweiser Zersetzung dunkel zu färben. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt ein kleiner Theil in citronengelben Krystallen, während der andere Zersetzung erleidet.

Der Körper löst sich nicht in wässriger Natronlauge, von alkoholischer wird er beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Uebergiesst man ihn mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so nimmt dasselbe bald eine rothe Färbung an, und wird er mit Ammoniak 8—9 Stunden im Einschlussrohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so erhält man eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich schwer lösliche Nadeln oder Säulen eines farblosen Körpers befinden.

Erhitzt man Hippuroflavin mit concentrirter Salzsäure, so wird es bereits bei  $110^{\circ}$  zersetzt. Es bildet sich Benzoëssäure neben Kohle und dunkel gefärbter Substanz.

Benzoëssäure bildet sich auch bei der Oxydation des Hippuroflavins, sowohl beim Erwärmen desselben mit übermangansaurem Kalium unter Zusatz von etwas Natronlauge, als auch bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 auf  $130^{\circ}$ . Eine

andere, mehrbasische aromatische wurde unter den Producten der Oxydation nicht aufgefunden. Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Hippuroflavin nicht angegriffen.

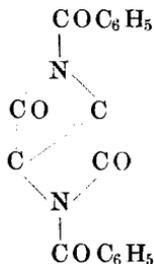
Kocht man Hippuroflavin längere Zeit mit Eisessig und Zinkstaub, filtrirt heiss und versetzt das Filtrat mit Wasser, so geht die entstehende gelbe Fällung zum Theil bei nachherigem Behandeln mit Aether in Lösung. Schüttelt man die ätherische Lösung mit etwas Natronlauge durch, so färbt sich diese braun und lässt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure grün gefärbte Flocken fallen. Auch die ätherische Lösung, welche durch das Behandeln mit Natronlauge grün wird, lässt nach dem Verdunsten einen ebenso gefärbten Körper zurück.

Stellt man sich eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure her, fügt etwas Hippuroflavin hinzu und erwärmt, so verschwindet dieses nach und nach, und man erhält eine farblose Lösung.

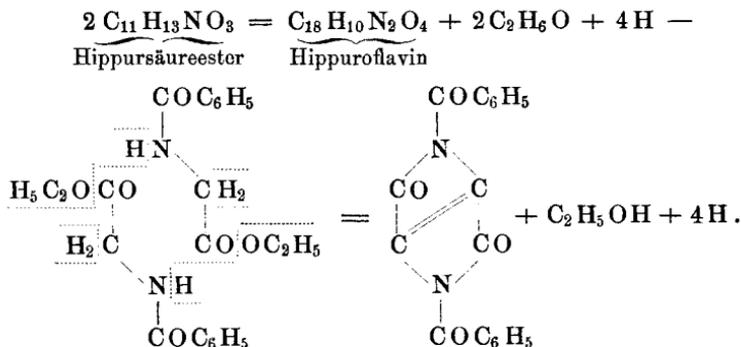
Was die Zusammensetzung des Hippuroflavins betrifft, so ist dasselbe chlorfrei, und die Analyse ergab Zahlen, aus welchen sich als einfachster Ausdruck die Formel  $C_9H_5NO_2$  ergibt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67.61	67.89	67.92 pCt.
H	2.94	3.35	3.15 »
N	—	9.04	8.80 »

Die leichte Abspaltung von Benzoësäure beim Erhitzen des Körpers mit Salzsäure, die Bildung derselben Säure und keiner anderen aromatischen bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zeigen, dass bei dem Uebergang des Hippursäureesters in Hippuroflavin das Benzoyl der Hippursäure intact geblieben ist. Daraus geht aber dann auch ohne Weiteres hervor, dass dem in Rede stehenden Körper die einfache Formel  $C_6H_5CO \cdot NC_2O$  schwerlich zukommen wird. Es muss für denselben ein höheres Moleculargewicht angenommen werden, wofür auch der hoch liegende Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln spricht. Entstehung und Eigenschaften lassen die Formel

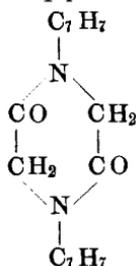


wahrscheinlich erscheinen. Die Entstehung aus Hippursäureester erklärt sich nach folgender Gleichung:

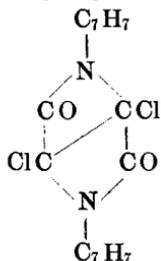


Der Wasserstoff wird unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids in Form von Salzsäure abgespalten.

Drückt die angenommene Formel in der That die Constitution des Hippuroflavins aus, so tritt dasselbe in Beziehung zu den Pyrazinen und Piperazinen, und gerade bei Körpern, welche unzweifelhaft zur letzteren Körperklasse gehören und zwei in Parastellung befindliche Carbonylgruppen besitzen, haben erst kürzlich Abenius und Widman<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass leicht Wasserstoffabspaltung und hierdurch Bindung der beiden anderen im Piperazinring in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome erzielt werden kann. Sie erhielten aus dem Di-*o*-tolyldiketopiperazin,



bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid den Körper



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1664.

Das Hippuroflavin theilt mit den Chinonen die Eigenschaft, gelb gefärbt zu sein. Auch sein Verhalten erinnert in mancher Beziehung an dasjenige der genannten Körperklasse. Dem giebt die oben aufgestellte Formel Ausdruck. — Es könnte auffallen, dass der erwähnte chlorhaltige Körper von Abenius und Widman farblos ist, während er doch auch wie das Hippuroflavin die beiden in Parastellung befindlichen Carbonylgruppen besitzt und demselben auch im Uebrigen so ähnlich constituirt ist. Indessen zeigt eine nähere Betrachtung, dass das Hippuroflavin sich in der That von einem Körper ableitet, der die Zusammensetzung eines Chinons des Pyrazins besitzt. Das Pyrazin hat die Formel  $C_4H_4N_2$  und daher ein von demselben sich ableitendes Chinon die Formel  $C_4H_2N_2O_2$ , und zu der gleichen Formel gelangt man, wenn man sich im Hippuroflavin die Benzoylgruppen abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt denkt, während der erwähnte Körper von Abenius und Widman sich von einem Körper  $C_4H_4N_2O_2$  ableitet.

Kiel, im November 1888.

**611. L. Rügheimer: Ueber einen Abkömmling des Tetrols und eine Synthese des Tribenzamidophloroglucins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. November.)

Aus den schönen Untersuchungen von Claisen<sup>1)</sup> geht hervor, dass die Alkalialkoholate mit den Estern Verbindungen eingehen — ich erwartete, dass eine solche Verbindung zwischen Natriumäthylat und

Hippursäureäthylester,  $C_6H_5CONH-CH_2C \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{OC}_2H_5 \end{matrix}$ , sich unter Ab-

$\overset{\cdot}{O}Na$

spaltung von Alkohol und Eingriff der Seitenkette in den Benzolrest unter geeigneten Bedingungen umsetzen würde. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erfolgt indessen in anderer Weise.

Erhitzt man 5 Theile Hippursäureester mit 4 Theile trockenem Natriumäthylat im Oelbad unter langsamer Steigerung der Temperatur schliesslich ca. 8 Stunden auf 160—170°, so destillirt Alkohol ab, und man erhält einen Rückstand, der sich durch Wasserzusatz in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 646.