

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.

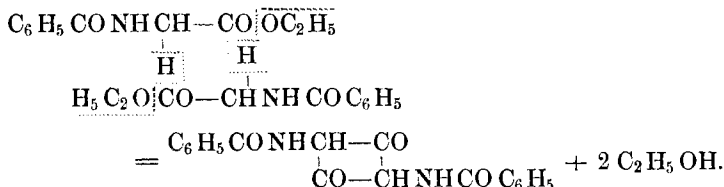
Erhitzt man 5 Theile Hippursäureester mit 4 Theile trockenem Natriumäthylat im Oelbad unter langsamer Steigerung der Temperatur schliesslich ca. 8 Stunden auf  $160-170^\circ$ , so destillirt Alkohol ab, und man erhält einen Rückstand, der sich durch Wasserzusatz in

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

die Natriumsalze zweier Verbindungen zerlegen lässt. Das Natriumsalz der einen dieser Verbindungen ist in der Natronhydrat haltigen Flüssigkeit, welche man durch den Wasserzusatz erhält, schwer löslich. Man filtrirt und wäscht das auf dem Filter bleibende Salz wiederholt mit Wasser aus.

Was zunächst die Säure dieses Salzes betrifft, so erhält man sie, wenn man die Natriumverbindung in kochendem Wasser löst, von einer kleinen Menge ungelöst bleibenden Oeles abfiltrirt und die noch warme Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt in Form eines bald krystallinisch erstarrenden Oels.

Man filtrirt den Körper ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um, wobei man durch Filtration der heissen alkoholischen Lösung von einem meist in kleiner Menge entstehenden, in Alkohol sehr schwer löslichen, gelbgefärbten Körper trennt. Man erhält zu Rosetten vereinigte, oft ziemlich lange Nadeln. Analyse und Verhalten der Verbindung zeigen, dass sich an der Bildung derselben zwei Moleküle Hippursäureester theilhaftig haben unter Austritt von zwei Molekülen Alkohol und dass diese Reaction im Sinne folgender Gleichung verlaufen i :



Der Körper enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, wie die folgenden Resultate der Analyse zeigen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	65.25	65.26 pCt.
H	4.65	4.53 »

Er sintert, wenn krystallwasserhaltig, beim Erhitzen auf dem Wasserbade zusammen. Kleine Partikelchen schmelzen und erstarren nach dem Erkalten glasig.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde der Körper zunächst bei  $100^\circ$  und sodann bei  $108$ — $110^\circ$  getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	2.45	2.72 pCt.

Analyse des wasserfreien Körpers:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$
	I.	II.	
C	67.42	67.45	67.09 pCt.
H	4.54	4.77	4.35 »

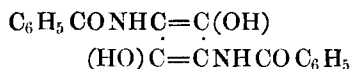
Der Körper schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 137—138°. Er ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, weniger in kaltem löslich. In heissem Benzol löst er sich sehr leicht und krystallisirt daraus in zu Drusen vereinigten Nadeln, deren Enden scharf abgegrenzt sind, zuweilen auch in Form dünner Säulen, welche sich z. Th. zu kleinen Platten verbreitern. Auch die lufttrocknen, aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Erscheinung des Zusammensinters. Möglicherweise krystallisiren dieselben mit Krystallbenzol.

Der Körper zeigt eine charakteristische Reaction mit Eisenchlorid; die alkoholische Lösung wird durch solches violett gefärbt.

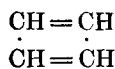
Er verhält sich wie eine starke Säure; er löst sich leicht in kohlen saurem Natron und in Ammoniak. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Man erhält eine Lösung desselben durch Behandeln des Körpers mit Barytwasser und nachheriges Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure. Beim Versetzen der einigermassen concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt das Silbersalz, welches indessen sehr unbeständig ist und sich sofort dunkel färbt. Ueberlässt man die mit etwas salpetersaurem Silber versetzte Lösung des Baryumsalzes längere Zeit sich selbst, so setzt sich das sich ausscheidende Silber in Form eines Spiegels an die Gefässwand an.

Wird die mit Natriumäthylat und Jodäthyl versetzte alkoholische Lösung auf 100° erhitzt, so bildet sich eine Aethylverbindung. Ich erhielt sie als zähflüssiges Oel. Jedenfalls habe ich sie nicht in reinem Zustand in Händen gehabt, da ich vermute, dass sie in solchem fest ist. Sie besitzt einen esterartigen, an Benzoösäureester erinnernden Geruch. Auch die Acetylgruppe scheint durch Behandlung des Körpers mit Essigsäureanhydrid eingeführt werden zu können.

Die oben beschriebenen Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass derselbe nicht Ketongruppen, sondern Hydroxylgruppen enthält, so dass ihm die Formel



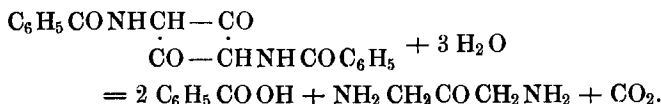
zuzuschreiben ist. Er erscheint danach als Abkömmling des dem Benzol analogen Kohlenwasserstoffs



mit 4 Kohlenstoffatomen, des Tetrols. Bei dem hohen Interesse, welches ein Vergleich dieses Kohlenwasserstoffs und seiner Abkömmlinge mit dem Benzol und seinen Derivaten in Anspruch nimmt, werde ich versuchen, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Acetessigester

und seine Homologe zu anderen Derivaten des Tetrols und womöglich dem Tetrol selbst zu gelangen.

Sprach das oben angeführte Verhalten des Dibenzamidodioxytetrols für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, so lässt sich andererseits sein Verhalten bei der Einwirkung von Säuren besser verstehen unter Annahme von Ketongruppen. Es zersetzt sich unter diesen Verhältnissen unter Bildung von Benzoësäure und Diamidoaceton:



Jedenfalls liegt hier ein ähnlicher Fall von Tautomerie vor wie beim Phloroglucin.

Man kann die Zersetzung des Dibenzamidodioxytetrols durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 3 Vol. Wasser) am Rückflusskühler herbeiführen und die durch Ausschütteln mit Aether von der ausgeschiedenen Benzoësäure befreite Lösung unter Zusatz von Platinchlorid eindampfen. Dabei muss der neben dem Diamidoacetonplatinchlorid entstehende Platinsalmiak durch Auslesen der Krystalle des ersteren, resp. fractionirte Krystallisation aus Wasser abgetrennt werden. Diamidoacetonplatinchlorid ist in Wasser ziemlich leicht, namentlich leicht in heissem löslich.

Besser gelingt die Zersetzung durch Kochen des Dibenzamidodioxytetrol mit der 8 fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen reiner Schwefelsäure, Eisessig und Wasser. Man erhitzt, bis das nach einiger Zeit als Oel in der Flüssigkeit schwimmende Dibenzamidodioxytetrol vollständig in Lösung gegangen ist, setzt das Kochen noch einige Minuten fort, lässt erkalten und schüttelt zur Entfernung der Benzoësäure mehrmals mit Aether durch. Die bleibende Flüssigkeit versetzt man mit ziemlich viel Alkohol und schliesslich noch mit Aether.

Das schwefelsaure Diamidoaceton scheidet sich dabei ölig aus und setzt sich nach und nach als zähflüssige Masse an die Gefässwände an. Man giesst die klar gewordene Lösung ab, nimmt den Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf, filtrirt und versetzt die klare Lösung mit einer concentrirten Platinchloridlösung. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser gereinigt.

Das Diamidoacetonplatinchlorid krystallisirt in Form orangefarbener, schmaler, schief abgeschnittener Tafeln. Denselben war eine sehr kleine Menge eines undeutlicher krystallisirenden Platinsalzes bei-

gemengt, welche sich erst nach längerem Stehen der Lösung abschied. Ob das Diamidoacetonplatinchlorid unter verschiedenen Verhältnissen verschieden krystallisirt oder ob eine geringe Verunreinigung mit dem Platinsalz einer anderen Base vorlag, muss dahingestellt bleiben.

Das Diamidoacetonplatinchlorid verliert auf dem Wasserbade seinen Glanz und färbt sich hellgelb. Für die Analyse wurde es bei 120—122° getrocknet.

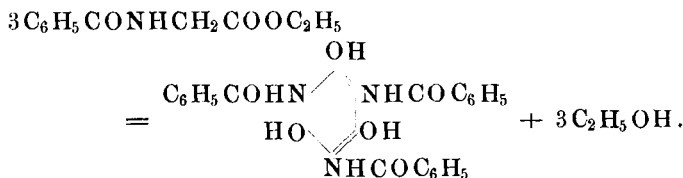
Analyse:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für CO <math>\begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix}> \cdot \text{PtCl}_4
Pt	39.15	38.73	39.42	39.12 pCt.
C	—	—	6.95	7.24 »
H	—	—	2.30	2.01 »

Für die Bestimmungen I und II war das Material mit Hülfe von Salzsäure, für III mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellt.

Das Dibenzamidodioxytetrol wurde auch bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Hippursäureester erhalten. Auf die ätherische Lösung des Esters wirkt das Metall selbst beim Kochen nicht ein, wohl aber zersetzt es den Ester bei höherer Temperatur. Ich habe die Reaction im Oelbade bei 160—170° ausgeführt.

Was nun den anderen Körper betrifft, der sich neben dem Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester bildet und dessen Natriumsalz beim Versetzen der Reactionsmasse mit Wasser in Lösung geht, so wurde er durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es ist kaum zweifelhaft, dass er in ganz ähnlicher Weise, wie das Dibenzamidodioxytetrol aus zwei Molekülen, aus drei Molekülen Hippursäureester unter Abspaltung von drei Molekülen Alkohol entstanden und als Tribenzamidophloroglucin zu betrachten ist:



Wie nach v. Baeyer<sup>1)</sup> Malonsäureester, d. h. äthylcarboxylirter Essigester, unter dem Einfluss von Natriumäthylat in dreifach äthylcarboxylirtes Phloroglucin übergeht, so entsteht in jenem Falle aus Hippursäureester, d. h. benzamidirtem Essigester, dreifach benzamidirtes Phloroglucin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3454.

Das Tribenzamidophloroglucin ist in Wasser, selbst in heissem, sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, nicht löslich in Aether. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadelchen. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, auf Zusatz von etwas mehr Eisenchlorid grün gefärbt. Es verhält sich wie eine starke dreibasische Säure.

Das aus Wasser umkrystallisirte Tribenzamidophloroglucin enthält nach vorsichtigem Trocknen auf dem Wasserbade noch  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$
C	63.42	63.53 pCt.
H	5.24	4.71 »

Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt bei  $153.5-158.5^{\circ}$  (uncorr.). Das Krystallwasser lässt sich nicht aus dem Gewichtsverlust beim Erwärmen bestimmen, da der Körper schon bei mässig hohen Temperaturen neben dem Wasser Benzoesäure verliert. Schon beim Erwärmen auf stark kochendem Wasserbade tritt der Geruch nach Benzoesäure auf. Die Untersuchung des beim Erhitzen entstehenden Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Dass übrigens das Wasser nicht zum Molekül der Verbindung gehört, sondern in Form von Krystallwasser vorhanden ist, geht aus der Analyse des Bleisalzes hervor. Man erhält dasselbe durch Bereitung des Kalksalzes mit Hilfe von kohlen saurem Kalk, starkes Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und Versetzen derselben nach dem Erkalten mit essigsäurem Blei. Das Bleisalz scheidet sich als weisser, in kaltem Wasser schwer, wenn auch nicht unlöslicher Niederschlag ab. Es wurde durch sehr häufiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt, zunächst durch Liegen an der Luft und schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{27}H_{18}N_3O_6)_2Pb_3$
Pb	39.78	39.21 pCt.

Das Kalksalz des Tribenzamidophloroglucins ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso das Baryumsalz. Auch das Silbersalz ist leicht löslich. Nur in der sehr concentrirten Lösung des Kalksalzes entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein weisser Niederschlag, der aber schon nach wenigen Augenblicken sich schwärzt.

Wird die Lösung des Kalksalzes unter Zusatz von essigsäurem Kupfer erwärmt, so tritt Abscheidung von Kupferoxydul ein. Versetzt man die kalte Lösung des Kalksalzes mit essigsäurem Kupfer, so entsteht ein Niederschlag, der nach 24 stündigem Stehen unter

der Flüssigkeit abfiltrirt, gut ausgewaschen und, nachdem er ebenso wie das Bleisalz getrocknet worden war, analysirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{27}H_{18}N_3O_6)_2Cu_6$
Cu	29.96	28.32 pCt.

Aus der Analyse geht hervor, dass das Kupferoxydulsalz des Tribenzamidophloroglucins vorlag, verunreinigt durch eine kleine Menge Kupferoxydul. Das Salz besitzt eine hellgrüne Farbe.

Ist es nach dem Vorhergehenden auch kaum mehr zweifelhaft, dass der sich neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester bildende Körper Tribenzamidophloroglucin ist, so soll doch noch versucht werden, denselben in Phloroglucin überzuführen.

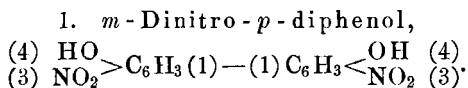
Kiel, im November 1888.

## 612. E. Kunze: Ueber Nitroparadiphenole.

[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 26. November 1888.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Schmitt habe ich eine Untersuchung der bei der Nitrirung des *p*-( $\gamma$ -)Diphenols auftretenden Producte begonnen; ich erlaube mir, über die Resultate derselben im Folgenden kurz zu berichten, da ich die Arbeit zu unterbrechen genöthigt bin.



Diese Verbindung bildet sich, wenn eine Lösung von *p*-Diphenol in Eisessig mit der zur Entstehung eines Dinitroderivates nöthigen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45 bei 20—100° versetzt wird. Sie krystallisirt aus Eisessig in braunen Nadeln oder Warzen vom Schmelzpunkt 272°.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_6$		Gefunden	
C	52.17	52.00	—	— pCt.
H	2.90	3.30	—	— „
N	10.14	—	10.16	10.35 „