

weil trotz der Beimischung von Thonerde die Verbrennungen im überschüssigen Sauerstoff mit allzu grosser Lebhaftigkeit vor sich gingen, wodurch höchst wahrscheinlich Antheile von Stickstoff-Verbindungen vom vorgelegten Bleisuperoxyd nicht absorbirt und bis zum Kali-Apparat weitergeführt wurden.

100 Theile der neuen Verbindung enthalten:

	Berechnet		Gefunden
5 Cy	130 = 42.90	< 19.80 C 23.10 N	43.444 < 20.366 C 23.078 N
1 Fe	56 = 18.48		18.497 pCt.
3 K	117 = 38.61		37.460 >
	303 = 99.99		99.401 pCt.

Um über die Zusammensetzung dieser Verbindung zur völligen Gewissheit zu gelangen, würde es sich empfehlen, das Silbersalz zu untersuchen. Obschon es nun zwar bisher nicht gelingen wollte, die Silber-Verbindung in trockenem Zustand unzersetzt herzustellen, so sollen doch weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Würde sich, wie zu erwarten ist, die obige Zusammensetzung des Kaliumsalzes als richtig erweisen, so könnte dafür die Formel:



angesprochen werden, nach welcher das zweiwerthige Eisen einerseits mit einem Tricyan, andererseits mit einem Dicyan verbunden ist.

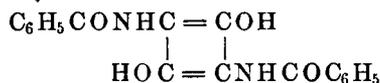
Chicago, den 15. Nov. 1888.

#### 24. L. Rügheimer: Ueber Dibenzamidodioxytetrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Vor Kurzem <sup>1)</sup> berichtete ich über einen Körper, welchen ich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erhielt und den ich als im Sinne der Formel



constituirt, d. h. als Dibenzamidodioxytetrol auffasste. Das Nach-

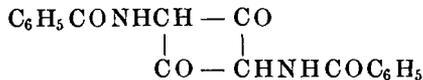
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3325.

folgende möge zur Ergänzung des bereits über diesen Körper Mitgetheilten dienen.

Vor Allem suchte ich nachzuweisen, dass die beiden nicht zu den Benzoylradicalen gehörigen Sauerstoffatome in Form von Hydroxylen und nicht von Carbonylgruppen vorhanden sind, wofür bis jetzt nur die Thatsache sprach, dass der Körper sich wie eine Säure verhält und befähigt ist, aus kohlen-sauren Salzen die Kohlensäure auszutreiben. Ich behandelte ihn mit Hydroxylamin, wobei ich zunächst in ganz ähnlicher Weise verfuhr, wie es v. Baeyer<sup>1)</sup> s. Z. gelungen ist, das Trioxim des Phloroglucins zu erhalten.

Dibenzamidodioxytetrol wurde mit etwas Wasser übergossen und eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (hergestellt aus den theoretisch berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonats) hinzu gegeben. Der Körper ging nach und nach bis auf eine minimale Menge in Lösung. Ich filtrirte von dem Rückstand ab und liess 6 Tage bei Wintertemperatur im ungeheizten Zimmer stehen.

Als nach dieser Zeit eine Reaction nicht eingetreten war, wurde erwärmt und schliesslich einige Zeit zum Kochen erhitzt. Aber unter keinen Umständen konnte eine Umsetzung bewirkt werden; die Lösung liess auf Zusatz von Salzsäure das Dibenzamidodioxytetrol unverändert fallen. Daraus geht hervor, dass der fragliche Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen vorhanden und der Körper



als Pseudoform zu betrachten ist (vgl. diese Berichte XXI, S. 3328).

Kocht man Dibenzamidodioxytetrol mit Wasser und kohlen-saurem Blei, so entsteht das Bleisalz. Dasselbe scheidet sich aus der filtrirten Lösung während des Eindampfens auf dem Wasserbade krystallinisch aus. Es ist in Wasser schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$
Pb	39.91	39.21 pCt.

Im Bleisalz erscheinen daher die Wasserstoffatome beider Hydroxylgruppen durch Blei ersetzt.

Behandelt man in gleicher Weise das Dibenzamidodioxytetrol mit kohlen-saurem Calcium, so bildet sich das saure Kalksalz. Dasselbe krystallisirt während des Eindampfens seiner Lösung auf dem Wasserbade aus. Es erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen Säulen bestehend, welche zum Theil zu Tafeln verbreitert sind. Es ist in Wasser gleichfalls schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ca}$
Ca	5.93	5.85 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 159.

Versetzt man die Lösung des Kalksalzes nach und nach mit einer solchen von salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht bei jedem erneuten Zusatz eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Die Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur klar. Erhitzt man sie jedoch, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines Körpers in Form langer farblosen Nadeln. Dieser ist nichts anderes als unverändertes Dibenzamidodioxytetrol.

Die Reaction ist offenbar in der Weise zu erklären, dass nach dem Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu dem sauren Kalksalz die Lösung saures Hydroxylaminsalz enthält, welches beim Erwärmen sich zersetzt unter Bildung einerseits des neutralen Salzes und anderseits von Dibenzamidodioxytetrol.

Versetzt man die höchst concentrirte Lösung von Dibenzamidodioxytetrol in überschüssigem Ammoniak mit Chlorcalcium, so entsteht das normale Calciumsalz als ein in Wasser ausserordentlich leicht löslicher Niederschlag.

Uebergiesst man Dibenzamidodioxytetrol mit der zehnfachen Menge Methylalkohol und leitet unter Kühlung bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas ein, so geht der Körper in Lösung. Bleibt diese sodann bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt bald die Abscheidung kleiner Nadelchen, welche sich nach und nach vermehren, bis schliesslich die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Werden die Krystalle nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, abgesaugt, mit etwas Methylalkohol abgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kalk aus Methylalkohol umkrystallisirt, so erhält man den Körper in Form glänzender Blättchen oder Täfelchen. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

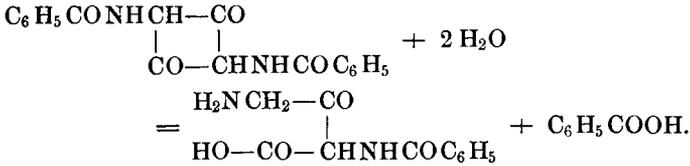
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.84	60.56 pCt.
H	5.16	4.59 »
N	12.75	12.84 »

Vergleicht man die Formel  $C_{11}H_{10}N_2O_3$  des Körpers mit der des Dibenzamidodioxytetrols,  $C_{18}H_{14}N_2O_4$ , so erscheint jener durch Ersatz von Benzoyl durch Wasserstoff aus diesem entstanden.

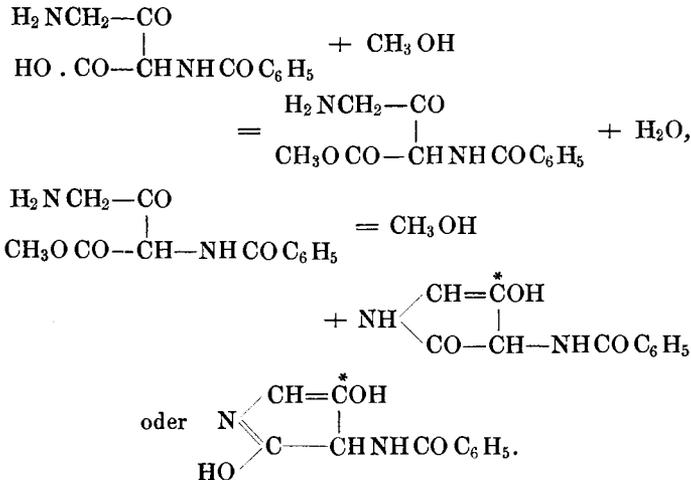


Indessen weist sein Verhalten darauf hin, dass der Process seiner Bildung kein so einfacher ist, wie ihn die vorstehende Gleichung ausdrückt. Der Körper schmilzt bei  $200^{\circ}$ , also über  $60^{\circ}$  höher als das Dibenzamidodioxytetrol, auch erscheint er gegen Säuren beständiger als dieses. Er geht beim Erhitzen kleiner Mengen mit verdünnter Salzsäure, wenn auch langsam, in Lösung und krystallisirt nach dem Erkalten in Form tafelförmiger Krystalle, welche sich meist zu länglichen, gezackten Blättern aneinanderlagern, unverändert wieder aus.

Es erscheint mir daher wahrscheinlich, dass in erster Linie unter dem Einfluss der Salzsäure in methylalkoholischer Lösung sich aus dem Dibenzamidodioxytetrol ein Abkömmling der Acetessigsäure gebildet und andererseits Abspaltung einer Benzoylgruppe stattgefunden hat:



Diese Reaction bildet offenbar auch eine Phase des Processes der Bildung von Diamidoaceton bei der Einwirkung kochender wässriger Salzsäure auf Dibenzamidodioxytetrol. Während aber in diesem Falle die entstandene Amidobenzamidoacetessigsäure entsprechend dem Verhalten der Acetessigsäure in Kohlensäure und einen Acetonabkömmling gespalten wird, so wird in jenem unter der Wirkung der Salzsäure und des Methylalkohols der Methylester der Amidobenzamidoacetessigsäure gebildet, der seinerseits unter Methylalkoholabspaltung in das Lactam oder Lactim dieser Säure übergeht.



Dem Körper würde danach wie dem Pyrrol ein aus 4 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehender Ring eigen sein. Dass der Sauerstoff, welcher an das mit einem \* bezeichnete Kohlenstoffatom gebunden ist, in Form von Hydroxyl vorhanden, möchte ich deshalb annehmen, weil sich der Körper sehr leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Alkalien und selbst in kohlensauen Alkalien löst. Dabei muss es dahin gestellt bleiben, welchem der be-

nachbarten Kohlenstoffatome das zur Hydroxylybildung nöthige Kohlenstoffatom entnommen wird.

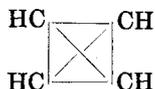
Die Lösung des Körpers in Natronlauge kann einige Zeit zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; sie lässt ihn auf Zusatz von Salzsäure wieder unverändert fallen. Wie bereits angegeben, schmilzt er bei 200<sup>0</sup>, und zwar unter theilweiser Zersetzung zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit. In kaltem Methylalkohol ist er mässig, in heissem leichter löslich.

Trägt man die salzsäurehaltige, methylalkoholische Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Körpers, wie man sie bei dessen Darstellung erhält, in Wasser ein, so scheidet sich ein Oel aus, welches einen, wohl von beigemengtem Benzoësäuremethylester herrührenden esterartigen Geruch besitzt, und nach und nach erstarrt. Filtrirt man ab und krystallisirt aus Methylalkohol um, so verliert sich der esterartige Geruch vollständig und man erhält gelblich gefärbte Nadeln. Trotzdem dieser Körper auch bei nochmaligem Umkrystallisiren sich wieder in derselben Form abschied, so muss ich doch annehmen, dass er mit dem oben beschriebenen, in Blättchen oder Täfelchen krystallisirenden Körper identisch und die verschiedene Krystallisation durch eine Beimengung bedingt ist, denn die Nadeln schmolzen nur wenige Grade niedriger als die Blättchen und lieferten bei der Analyse einige Zehntelprocent Kohlenstoff und Wasserstoff mehr als die letzteren.

Ich habe im Vorhergehenden und auch in der oben citirten Abhandlung das Tetrol als nach der Formel



constituirt angenommen. Selbstverständlich könnte ihm auch die Formel



zukommen.

Auf diese Frage näher einzugehen, wird erst dann an der Zeit sein, wenn es gelingt, andere einfachere Abkömmlinge des Tetrols darzustellen. Wie ich bereits in meiner vorhergehenden Abhandlung erwähnte, habe ich dahin zielende Versuche in Angriff genommen.

Kiel, im Januar 1889.