

dehnung der Versuche auf andere Eiweisskörper grosse Bedeutung, und beabsichtige ich ebenso wie die Albumosen auch die Peptone und das Eiweiss selbst in den Kreis meiner diesbezüglichen Untersuchung zu ziehen, wie auch die erhaltenen Körper bezüglich ihrer Spaltungs- und Oxydationsproducte zu untersuchen.

Da aber eine solche Untersuchung in der skizzirten Richtung der Natur der Sache nach lange Zeit in Anspruch nehmen muss, erlaube ich mir an die geehrten Fachgenossen die Bitte zu richten, mir diesen Gegenstand für einige Zeit allein zu überlassen.

**373. L. Rügheimer: Ueber die neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester entstehenden Körper.**

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

(Eingegangen am 25. Juli.)

**Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin.**

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester und nachheriger Verarbeitung der entstehenden Producte, so wie es s. Z. angegeben worden ist <sup>1)</sup>, bildet sich neben Dibenzamidodioxytetrol hauptsächlich noch ein zweiter Körper, dem ich die Formel  $C_{27}H_{21}N_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$  zuschrieb, und welchen ich auf Grund der Analyse eines Bleisalzes und der Analogie des Processes seiner Bildung mit demjenigen der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester <sup>2)</sup> als Tribenzamidophloroglucin auffasste. Die Ansicht, dass der Körper mit Wasser krystallisire, wurde scheinbar gestützt durch einen Gewichtsverlust, den er beim Erwärmen erlitt. Allerdings trat dabei der Geruch nach Benzoësäure <sup>3)</sup> auf.

Die Auffassung des Körpers als eines Abkömmlings des Phloroglucins hat sich indessen bei der weiteren Untersuchung als unrichtig herausgestellt. Der Gewichtsverlust bei erhöhter Temperatur beruht nämlich nicht, wie früher angenommen wurde, auf einem Weggang von Wasser und kleinen Mengen Benzoësäure, sondern von Benzoësäure ausschliesslich. Man erhält dabei denselben Körper  $C_{11}H_{10}N_2O_3$ ,

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

<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte XVIII, 3454.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3330.

der sich beim Behandeln von Dibenzamidodioxytetrol mit Salzsäuregas in Gegenwart von Methylalkohol bildet — das  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benz-amido- $\beta$ -oxypyrrolin<sup>1)</sup>. Auch zersetzt er sich beim Erhitzen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser unter Bildung von Diamidoaceton und Benzoësäure.

Was zunächst die letztere Reaction anbetrifft, so wurde in ganz der gleichen Weise verfahren, wie s. Z. bei der Behandlung von Dibenzamidodioxytetrol mit dem Säuregemisch. Auch wurden aus der nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Kochen bleibenden röthlichgelb, jedoch nicht stark gefärbten Lösung die Producte der Zersetzung in ähnlicher Weise isolirt. Nur habe ich diesmal das schwefelsaure Diamidoaceton durch öfteres Lösen in wenig Wasser, Filtration vom ungelöst Bleibenden und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt. Ich konnte es auf diese Weise fast farblos erhalten. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und fällt aus dieser Lösung durch Alkohol zunächst meist als Oel, welches am Boden des Gefässes, wo sich eine grössere Menge angesammelt hat, nach und nach zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, während es sich an den Wänden in Form kleiner Nadelchen oder schmaler Täfelchen absetzt. Zuweilen fällt es indessen auch direct in feinkrystallinischem Zustand.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \end{matrix} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$
C	19.58	19.36 pCt.
H	5.66	5.38 »
$\text{SO}_4\text{H}_2$	52.18	52.69 »

Die Analyse des aus dem schwefelsauren Salz dargestellten Platindoppelsalzes des Diamidoacetons<sup>2)</sup> ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix} \cdot \text{PtCl}_4$
Pt	39.10	39.12 pCt.
C	7.27	7.24 »
H	2.28	2.01 »

Das Diamidoacetonplatinchlorid krystallisirt aus heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Erwärmen auf dem Wasserbade verliert.

	Gefunden	Ber. für $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{matrix} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	6.70	6.76 pCt.

Ich habe dieses Salz bei der Untersuchung der Producte der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester des Oefteren in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3328.

Händen gehabt und konnte dabei die Wahrnehmung machen, dass es je nach den Umständen, unter denen die Krystallisation erfolgt, ein sehr verschiedenes Aussehen annehmen kann, so dass es oft schwer ist, es wiederzuerkennen. Es krystallisirt zuweilen in rhombisch gestalteten vierseitigen, zuweilen in sechseitigen Täfelchen. Aus heissem Wasser fällt es meist in Form dünner, schief abgeschnittener, lang gezogener Blätter, die sich zu säulenartigen Gebilden aneinandersetzen. Durch sehr langsames Verdunstenlassen der wässrigen Lösung kann man es in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

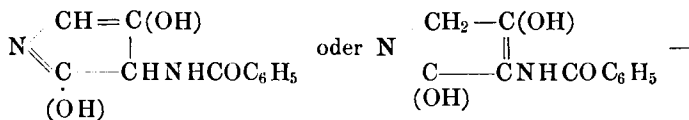
Wie oben erwähnt wurde, zersetzt sich das fragliche Product der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester beim Erhitzen in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin.

Der Körper wurde in einer Retorte im Oelbade 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Hals der Retorte füllte sich mit einem Sublimat, das sich als Benzoësäure erwies. Der Retorteninhalte wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er krystallisirte zunächst in Nadeln; nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren erhielt ich ihn in Nadeln, die mit Blättern untermischt waren. Das reine Dioxybenzamidopyrrolin fällt aus heissem Methylalkohol in blätterigen Krystallen aus; jedoch können sehr geringe Verunreinigungen zu einer Krystallisation in Nadeln Veranlassung geben<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 200.5° und die Analyse ergab für die Formel  $C_{11}H_{10}N_2O_3$  hinreichend stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.74	60.56 pCt.
H	5.21	4.59 »

Auch im Uebrigen zeigte er die Eigenschaften des Dioxybenzamidopyrrolins.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, dem früher über das Verhalten dieses Körpers —

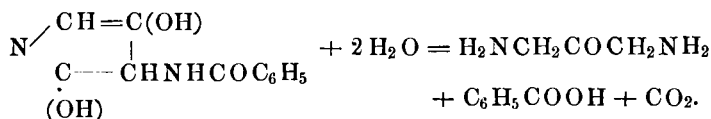


Mitgetheilten Einiges ergänzend hinzuzufügen. Das Dioxybenzamidopyrrolin ist nicht nur in salzsäurehaltigem, wie früher angegeben wurde, sondern auch in reinem Wasser in der Wärme etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in gezackten, blättrigen Krystallaggregaten. In Alkohol ist es leicht löslich, und diese Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Der Körper verhält sich wie eine Säure und löst sich leicht in kohlen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 118.

sauren Alkalien und in Ammoniak. Calcium-, Baryum-, Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind leicht löslich. Charakteristisch ist das starke Reduktionsvermögen des Körpers. Die Lösung des Silbersalzes scheidet selbst im Dunkeln metallisches Silber ab. Versetzt man die Lösung des Kalksalzes nach und nach mit einer solchen von essigsaurem Kupfer, so färbt sie sich gelb, resp. röthlichgelb, bei weiterem Zusatz gelbgrün und schliesslich grün. Beim Erwärmen tritt sofort Abscheidung von Kupferoxydul ein. Aber auch bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur setzt sich nach und nach ein Niederschlag von Kupferoxydul ab, vielleicht gemengt mit kleinen Mengen eines Kupferoxydulsalzes.

Erhitzt man Dioxybenzamidopyrrolin mit der vierzehnfachen Menge eines Säuregemisches, bestehend aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser, längere Zeit am Rückflusskühler, so wird es unter Bildung von Benzoëssäure, Diamidoaceton und Kohlensäure zersetzt:



Die Zersetzungsproducte wurden in ähnlicher Weise isolirt, wie s. Z. beim Dibenzamidodioxytetrol. Das Vorhandensein von Diamidoaceton wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes constatirt.

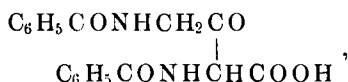
	Gefunden	Ber. für	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array} \cdot \text{PtCl}_4$
Pt	39.11		39.12 pCt.

Wenden wir uns nun wieder zu dem fraglichen Product der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester. Dasselbe konnte in Anbetracht der oben gegebenen Thatsachen nicht ein Abkömmling des Phloroglucins sein, und es liegt die Annahme am nächsten, dass dasselbe als Hippurylhippursäure oder ein ihr nahestehender Körper von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  zu betrachten sei. Einem solchen Körper kommt die gleiche procentische Zusammensetzung zu, wie einem  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser haltenden Tribenzamidophloroglucin, und es ist selbstverständlich, dass die Möglichkeit, dass ein solcher Körper vorliegen könne, bereits zur Zeit meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand in Betracht gezogen worden war. Die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  wurde indessen damals verworfen, weil die Analyse des Bleisalzes für einen um die Elemente des Wassers ärmeren Körper sprach. Es musste sich nunmehr die Vermuthung aufdrängen, dass das damals analysirte Bleisalz nicht rein war, wohl wahrscheinlich gemengt mit metallreicherem basischem Salz, und dass

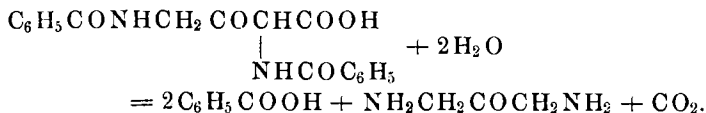
es einem Zufall zuzuschreiben ist, dass sein Bleigehalt gerade mit demjenigen eines Bleisalzes des Tribenzamidophloroglucins übereinstimmt. Ich suchte obige Formel durch die Analyse eines anderen Salzes zu controliren. Nur das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich, die übrigen Salze sind leicht löslich und wenig charakterisirt. Ich stellte das Baryumsalz her, indem ich den reinen Körper in ziemlich viel Wasser eintrug und auf dem Wasserbade mit überschüssigem kohlen-saurem Baryum erwärmte. Sodann wurde einmal aufgeköcht, die Lösung filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Das Baryumsalz scheidet sich aus der fast bis zur Trockene eingengten Lösung in Form einer farblosen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure und sodann auf dem Wasserbade stark hygroskopischen Masse ab. Sein Baryumgehalt bestätigte die Formel  $C_{18}H_{16}N_2O_5$ .

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}BaN_2O_5$
Ba 28.71	28.84 pCt.

Was nun die Constitution des Körpers betrifft, so ist oben bereits darauf hingewiesen, dass die Hippurylhippursäure,

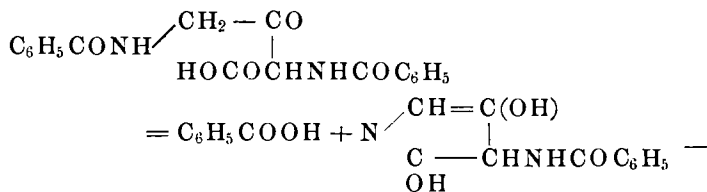


die empirische Formel  $C_{18}H_{16}N_2O_5$  besitzt. Ihre Bildung ist leicht verständlich; unter dem Einfluss von Natriumäthylat entsteht aus dem Hippursäureester der Ester derselben, welcher bei der nachträglichen Behandlung der Reactionsproducte mit Wasser verseift wird. Allerdings sind die Acetessigsäuren nach den Untersuchungen von Ceresole <sup>1)</sup> einbasisch, während der Körper  $C_{18}H_{16}N_2O_5$  zweibasisch ist. Aber diese Differenz könnte durch das Vorhandensein nicht nur der Carbonylgruppe in  $\beta$ -Stellung, sondern auch der elektronegativen Benzamidogruppe in  $\alpha$ -Stellung bewirkt sein, was den Körper befähigen könnte, neben dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe auch das  $\alpha$ -Wasserstoffatom beim Behandeln mit kohlen-sauren Salzen leicht gegen Metalle auszutauschen. Auch harmonirt die Spaltung des Körpers durch Säuren unter Bildung von Benzoësäure und Diamidoaceton mit dem Verhalten, welches man einer Dibenzamidoacetessigsäure zuschreiben müsste:

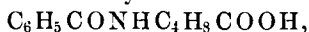


<sup>1)</sup> Ceresole, diese Berichte XV, 1326, 1871.

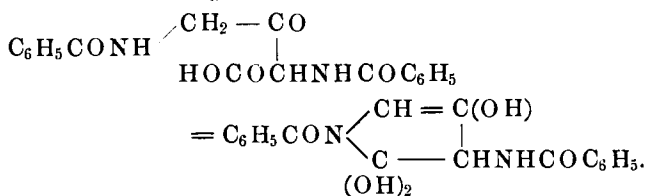
Dürfte man nun noch annehmen, dass eine Dibenzamidoacetessigsäure beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Benzoyls als Benzoësäure in Dioxybenzamidopyrrolin übergehen kann —



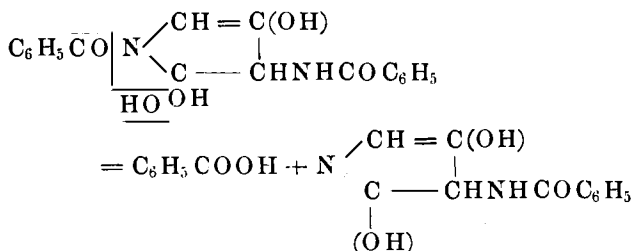
also sich verhält wie die Benzoyl- $\delta$ -Amidovaleriansäure,



welche nach Schotten<sup>1)</sup> beim Erhitzen glatt in Benzoësäure und Oxy Piperidin,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$ , zerfällt, so würden die Umwandlungen des Körpers erklärt sein. Aber mir scheint diese Annahme unzulässig. Ein der Acetessigsäure so nahe stehender Abkömmling sollte danach beim Erhitzen nicht Kohlensäure abspalten und in ein Derivat des Acetons übergehen, sondern sein Carboxyl sollte in einen Ammoniakrest eingreifen unter gleichzeitiger Verdrängung einer Benzoylgruppe, welche sich in denselben Bindungsverhältnissen befindet, wie das Benzoyl in der Hippursäure. Es erscheint mir daher wahrscheinlich, dass nicht erst bei der Entstehung des Dioxybenzamidopyrrolins Ringschliessung eintritt, sondern alsbald nach dem Entstehen der Hippurylhippursäure im Sinne der Gleichung:



Der Uebergang in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin würde dann in der einfachen Weise



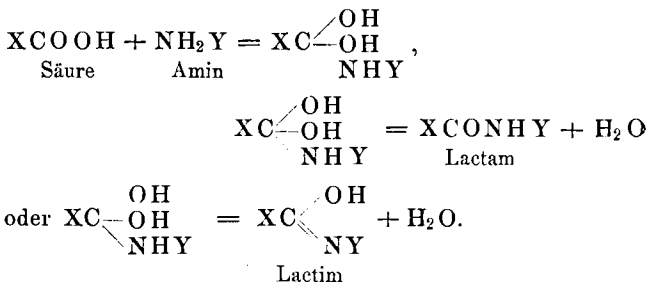
erfolgen können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2239.

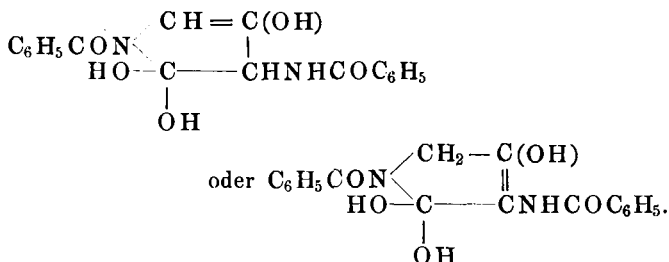
Für diese Auffassung spricht die Leichtigkeit, mit der dieser Uebergang erfolgt. Bereits beim Erwärmen des fraglichen Körpers auf dem Wasserbade tritt Geruch nach Benzoësäure auf, und bei 6 — 7 stündigem Erhitzen von etwa  $\frac{3}{4}$  g auf 115 — 117° konnte ein Gewichtsverlust von 16.14 pCt. constatirt werden, während der Körper beim Austreiben aller Benzoësäure eine Gewichtsabnahme von 35.9 pCt. zeigen müsste; es war demnach bereits fast die Hälfte in Dioxybenzamidopyrrolin übergegangen.

Für die gemachte Annahme spricht ferner das vielfach sehr ähnliche Verhalten, das der in Rede stehende Körper und das Dioxybenzamidopyrrolin zeigen, so das reducirende Verhalten gegen Kupferoxyd und Silberoxyd und namentlich die ganz gleiche Reaction, die beim Versetzen der alkoholischen Lösungen beider mit Eisenchlorid eintritt. Beide Lösungen färben sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid tief blau, welche Farbe auf Zusatz von genügenden Mengen Eisenchlorids in grün übergeht, so dass sie mit Hilfe dieser Reaction nicht von einander unterschieden werden können.

Baeyer hat zuerst gezeigt, dass die Säureamide nicht alle gleich constituirt sind, sondern dass man zwei Arten von Bindungsweisen zu unterscheiden hat, die er mit dem Namen der Lactam- und der Lactimbindung belegte. Die Entstehung beider Klassen bei der Amidbildung lässt sich in gleichmässiger Weise erklären und wird wohl am leichtesten verständlich durch die Annahme — welche übrigens auch sonst Manches für sich hat, worauf hier indessen nicht eingegangen werden soll — dass das Amin in erster Linie auf das Carbonyl der Säure einwirkt, und zwar in derselben Weise, wie auch sonst die Wirkung der Amine auf carbonylhaltige Körper, wie Aldehyde u. s. w. stattfindet, nämlich unter Bildung eines Hydroxyls und Einschlebung eines Ammoniakrestes, und dass erst in zweiter Linie Abspaltung von Wasser, Alkohol u. s. w. erfolgt, wobei dann je nach der Natur der betreffenden Verbindung Lactam- oder Lactimbindung eintritt. Tritt demnach z. B. eine Säure  $\text{XCOOH}$  mit einem Amin  $\text{YNH}_2$  unter Bildung eines Amides in Reaction, so verläuft der Process in den folgenden beiden Phasen:



Den Verbindungen nun, welche nach obiger Annahme in der ersten Phase der Amidbildung entstehen, analog zusammengesetzt glaube ich das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin betrachten zu sollen:



Die Vervollständigung der Amidbildung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die Anwesenheit der Benzoylgruppe verhindert. Sie tritt aber bei mässig hoher Temperatur unter Abspaltung von Benzoësäure ein. Dass die Formel des Benzoyltrioxybenzamidopyrrolins auch im Uebrigen das Verhalten des Körpers erklärt, ist ohne Weiteres ersichtlich.

Körper  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$  (Vierfach hydrirtes Disanhydrotetra-benzamidotetraoxyoktol [?]).

Es wurde bereits in der ersten Abhandlung über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester <sup>1)</sup> erwähnt, dass neben den beiden Hauptproducten in sehr geringer Menge ein gelber Körper entsteht. Derselbe ist jenen beigemischt und zwar je nach den Umständen bald mehr dem einen, bald mehr dem anderen und bleibt beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol, resp. Wasser zurück. Er wurde durch Auskochen mit ziemlich viel Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt. Man erhält ihn so in Form schön gelb gefärbter Nadelchen, welche bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 270° noch nicht schmelzen, jedoch etwas unterhalb dieser Temperatur anfangen, sich dunkel zu färben. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$
	I.	II.	III.	
C	70.72	70.66	70.80	70.59 pCt.
H	4.96	4.85	5.12	4.58 »
N	—	—	9.50	9.15 »

Der Körper ist in kaltem Alkohol nicht, in heissem kaum, auch in Eisessig selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Basen gegenüber verhält er sich wie eine Säure, jedoch sind, wie es scheint, seine

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



sauren Eigenschaften schwächer als die des Dibenzamidodioxytetrols. Beim Uebergiessen mit kohlensaurem Natron geht er bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Lösung. Ebenso wird er von Barytwasser aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet ihn Kohlensäure wieder ab, während er umgekehrt beim Erwärmen mit überschüssigem kohlensaurem Baryum Kohlensäure austreibt und in Lösung geht. Das Baryumsalz scheidet sich während des Eindunstens seiner Lösung auf dem Wasserbade in Form gelber Nadelchen aus.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{26}BaN_4O_6$
Ba	18.56	18.34 pCt.

Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Chlorcalcium erzeugt in der Lösung desselben, wenn sie nicht allzu verdünnt ist, einen gelben Niederschlag. Versetzt man sie mit salpetersaurem Silber, so erhält man eine hellgelbe Fällung, die sich aber bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit selbst im Dunkeln braunroth färbt. Beim Erhitzen des Niederschlages in der Flüssigkeit wird derselbe dunkelbraun und die Lösung erscheint bräunlich, resp. röthlich gefärbt. Essigsäures Kupfer erzeugt in der Lösung des Baryumsalzes einen hellgrünen Niederschlag.

Löst man den gelben Körper in Ammoniak und versetzt die Lösung mit Chlorcalcium, so fällt das schwer lösliche Calciumsalz als gelber Niederschlag aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{26}CaN_6O_4$
Ca	5.89	6.15 pCt.

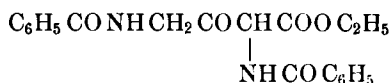
Gegen das Säuregemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser ist der Körper beständiger als Dibenzamidodioxytetrol. Beim Kochen damit bleibt er unverändert, ebenso beim Erhitzen auf  $120^\circ$ . Bei  $130^\circ$  wird er jedoch bei zweistündiger Dauer der Einwirkung so gut wie vollständig zersetzt. Unter den Producten der Zersetzung konnte nur Benzoësäure nachgewiesen werden. Die übrigen waren in eine unerquickliche, braunschwarze Masse verwandelt, aus der man um so weniger hoffen durfte, einen Körper isoliren zu können, als für die Reaction nur  $\frac{1}{2}$  g Substanz in Anwendung kommen konnte. Der gelbe Körper bildet sich nämlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester in so außerordentlich geringer Menge, dass das spärliche Material für die wenigen oben angeführten Versuche bei einer grossen Anzahl von Darstellungen von Dibenzamidodioxytetrol mühsam gesammelt werden musste.

Es ist selbstverständlich, dass diese wenigen Versuche nicht ausreichend sein können, um mit hinreichender Sicherheit Schlüsse auf die Constitution des in Rede stehenden Körpers zu gestatten. In-

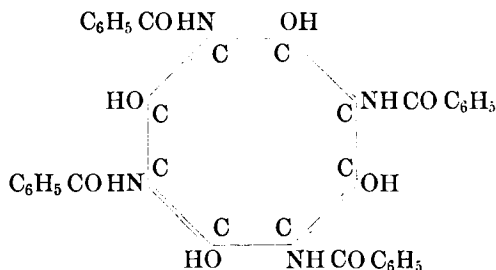
dessen glaube ich trotzdem nicht, die folgenden Betrachtungen zurückhalten zu sollen.

Die Analysen des Körpers und seiner Salze führen zur einfachsten Formel  $C_{13}H_{14}N_2O_3$ . Nimmt man an, dass er in ähnlicher Weise entsteht, wie das gleichzeitig gebildete Dibenzamidodioxytetrol, und vergleicht man seine physikalischen Eigenschaften mit denen des letzteren, welches 18 Atome Kohlenstoff im Molekül enthält, so kommt man zu dem Schluss, dass sein Moleculargewicht grösser sein muss. Ich gebe ihm daher die Formel  $C_{36}H_{28}N_4O_6$ .

Die Hippursäure enthält 9 Atome Kohlenstoff; der Körper ist daher wohl aus 4 Molekülen Hippursäure entstanden. Vergegenwärtigt man sich nun, dass das Natriumäthylat in erster Linie auf Hippursäureester unter Bildung von Hippurylhippursäureester



einwirkt, so liegt es nahe, sich einen Körper, an dessen Bildung sich 4 Moleküle Hippursäure beteiligt haben, in derselben Weise aus diesem Ester entstanden zu denken, wie unter dem Einfluss des Natriumäthylats aus 2 Molekülen Hippursäureester Dibenzamidodioxytetrol entsteht. Man gelangt so zu einem Körper, dem, wenn ich die bei dem Dibenzamidodioxytetrol angewandte Formulierung auch hier beibehalte, die Constitution

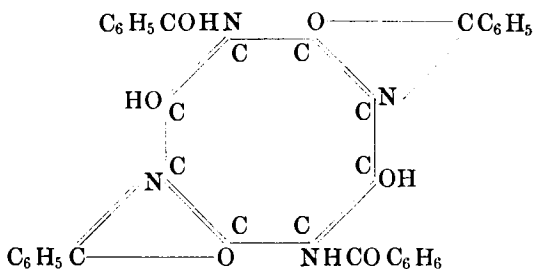


zukommt, also zu einem Abkömmling des Kohlenwasserstoffs,  $C_8H_8$ , mit ringförmigem Kohlenstoffskelett, des Oktols.

Ein so constituirter Körper,  $C_{36}H_{28}N_4O_8$ , enthält zwei Sauerstoffatome mehr im Molekül als der aus dem Hippursäureester gewonnene, und es entsteht die Frage — wenn die oben gegebenen Reactionen in der That die Bildung des letzteren bedingen — wie der Verlust an Sauerstoff zu erklären ist.

Die Körper der Benzolreihe, welche Benzamidogruppen und Hydroxylgruppen in *o*-Stellung enthalten, spalten im Allgemeinen

leicht Wasser ab unter Bildung von Benzenylverbindungen. Tritt auch hier eine analoge Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ein, so dass ein Körper  $C_{36}H_{24}N_4O_6$  —



entsteht, so könnte ein solcher Körper unter dem Einfluss reduciend wirkender Substanzen, wie sie vorhanden sind, indem zwei Doppelbindungen in einfache übergehen, 4 Wasserstoffatome aufnehmen und einen Körper von der Formel  $C_{36}H_{28}N_4O_6$  liefern <sup>1)</sup>.

Jedenfalls erklärt die Constitutionsformel, zu welcher man auf Grund obiger Betrachtungen gelangt, das Verhalten des Körpers, soweit dasselbe beobachtet ist, in befriedigender Weise. Das Vorhandensein zweier phenolartig gebundener Hydroxylgruppen erklärt, dass der Körper zwei Wasserstoffatome gegen Metalle austauschen kann. Jeder der Hydroxylgruppen ist eine elektronegative Benzamidogruppe benachbart. Hierdurch erklärt sich jene Mittelstellung, die er in Betreff seiner sauren Eigenschaften zwischen Phenolen und Carbonsäuren einnimmt. Er ist befähigt, die Kohlensäure aus kohlensauen Salzen auszutreiben; andererseits wird er durch Kohlensäure aus seinem Baryumsalz wieder abgeschieden. Seine sauren Eigenschaften sind schwächer als die des Dibenzamidodioxytetrols, in welchem jeder Hydroxylgruppe zwei Benzamidogruppen benachbart sind. Auch erklärt die Formel die Thatsache, dass der Körper beim Erhitzen mit Säuren unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt wird.

<sup>1)</sup> Ich möchte nicht zu bemerken unterlassen, dass die analytischen Daten mit Ausnahme des Wasserstoffgehaltes ebensowohl zur Formel  $C_{36}H_{24}N_4O_6$  als zur Formel  $C_{36}H_{28}N_4O_6$  passen. Der Formel  $C_{36}H_{24}N_4O_6$  entsprechen 71.05 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff, 9.21 pCt. Stickstoff, einem Baryumsalz  $C_{36}H_{22}N_4O_6 \cdot Ba$ , 18.44 pCt. Baryum, dem Calciumsalz  $C_{36}H_{22}N_4O_6 \cdot Ca$  6.19 pCt. Calcium. Indessen weicht der bei drei Analysen, welche von Material von zwei verschiedenen Darstellungen gemacht wurden, gefundene Wasserstoffgehalt so bedeutend von dem für die Formel  $C_{36}H_{24}N_4O_6$  berechneten ab, dass man dieselbe nicht als richtig ansehen kann.

Indessen ist das Beobachtungsmaterial zu klein, um in genügender Weise die aufgestellte Constitutionsformel stützen zu können. So interessant nun auch eine weitere Untersuchung des Körpers gewesen wäre, so musste ich mir sie dennoch versagen in Anbetracht der allzuschwierigen Beschaffbarkeit genügender Mengen Materials.

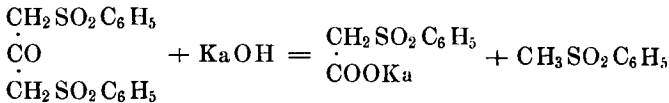
Kiel, im Juli 1889.

**374. Robert Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittelst des symmetrischen Tetrachloracetons.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

In einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonylketone<sup>1)</sup>, habe ich u. A. ein Diphenylsulfonsubstitut des Acetons beschrieben, welches aus dem monobromsubstituirten Dimethylaceton durch Einwirkung von Benzolsulfinsäurem Natrium in alkoholischer Lösung entsteht. Die Verbindung wurde u. A. auf Grund ihres Verhaltens gegen kaustisches Kali, wodurch sie sich gemäss der Gleichung:



in Phenylsulfonacetsäuresalz und Methylphenylsulfon zerlegen liess, als symmetrisches Diphenylsulfonaceton angesprochen. Bei der bekannten schweren Zugänglichkeit der symmetrischen Dihalogen-substitute des Acetons wurde darauf verzichtet, diese Annahme von der symmetrischen Constitution des Diphenylsulfonacetons durch eine Synthese desselben, etwa aus dem symmetrischen Dichloraceton und Benzolsulfinsäuresalz, weiter zu erhärten. Nun hat neuerdings Th. Zincke im Vereine mit O. Kegel<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass das Phloroglucin sich

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 403. — I. A. diese Berichte XXI, Ref. 101. Ich will hier bemerken, dass in dem Autorenregister zu diesem Bande der Berichte die Arbeit fälschlich unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäure« angegeben, in dem Sachregister dagegen garnicht aufgeführt worden ist.

<sup>2)</sup> Ueber symmetrisches Tetrachloraceton; diese Berichte XXII, 1478.