

stimmung des specifischen Gewichtes der entstandenen Flüssigkeit vorgenommen. Zwei Versuche ergaben:

- 1) 1.01769                      2) 1.01766.

Das Mittel unterscheidet sich fast gar nicht von dem Mittel der oben angeführten specifischen Gewichte der beiden Weinsäurelösungen und ist mithin zu schliessen, dass keine Volumänderung also auch keine chemische Reaction zwischen 4 pCt. Links- und Rechtsweinsäurelösungen eingetreten war. Zu demselben Resultat gelangt man auf thermo-chemischem Wege, wie dies Berthelot, Jungfleisch und Jahn nachgewiesen haben.

Zürich. Chemisch-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

## 229. L. Rügheimer und E. Mischel: Zur Kenntniss des Diamidoacetons.

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

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Diamidoaceton ist von dem Einen von uns aus verschiedenen Körpern, wie Dibenzamidodioxytetrol<sup>1)</sup>, Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin (Hippurylhippursäure)<sup>2)</sup>, Dioxybenzamidopyrrolin (Amidoacetylhippursäureanhydrid)<sup>3)</sup>, welche sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat aus Hippursäureester bilden, durch Behandlung mit Säuren erhalten worden. Es ist bis jetzt nur durch das Sulfat und das Platindoppelsalz charakterisirt. Wir haben dasselbe daher einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3328.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1955. Merkwürdigerweise habe ich das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin später nicht wieder zu erhalten vermocht, ohne eine Erklärung für diese Thatsache geben zu können. Anstatt seiner erhielt ich, trotzdem der Process der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester ganz in der früher beschriebenen Weise geleitet wurde und auch in der Weiterverarbeitung der Producte eine Aenderung nicht eintrat, Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin, in welche Körper übrigens das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin ausserordentlich leicht zerfällt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1957.

In Anbetracht der Leichtzersetzlichkeit der  $\alpha$ -Amidoketone <sup>1)</sup> war es von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass man den Körper in Substanz würde isoliren können. Wir haben uns daher in dieser Richtung auf wenige Versuche beschränkt.

Man kann sich leicht eine wässrige Lösung durch Lösen des Sulfats in Wasser und Entfernen der Schwefelsäure mit Hilfe der nöthigen Menge verdünnten Barytwassers herstellen. In einer solchen frisch bereiteten Lösung ist jedenfalls die Base, wenn nicht vollständig, so doch zum grossen Theile in unzersetztem Zustand vorhanden, wie wir uns aus der Menge, dem Aussehen und der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes überzeugten, das wir durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss und darauf folgendes Einengen erhalten konnten.

Der wässrigen Lösung durch Ausschütteln die Base zu entziehen, gelang nicht. Eine gleiche Menge, auf dem Uhrglas im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, hinterliess eine dunkelbraune, vom Gefäss sich lamellenartig lösende Masse, die aber nicht mehr die die Eigenschaften des Diamidoacetons besass. Ueberlässt man die wässrige Lösung sich selbst, so erleidet das Diamidoaceton eine allmählich fortschreitende Zersetzung, und es scheidet sich in Folge derselben ein dunkelbrauner, basischer Körper ab.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer und Braun und Gudemann<sup>2)</sup> liefern  $\alpha$ -Amidoketone vor ihrem Uebergang in Aldine eigenthümliche Zwischenproducte. Solche Körper liegen wohl auch hier vor. Wier haben dieselben nicht weiter untersucht.

Was die Salze des Diamidoacetons betrifft, so ist das Sulfat



und das Platindoppelsalz,  $\text{CO}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

bereits früher beschrieben.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats, die man durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure in einer Sulfatlösung mit Chlorbaryum erhält, hinterlässt beim langsamen Verdunsten das Salz in grossen, glänzenden Krystallen, die aber nach dem Herausnehmen aus der

<sup>1)</sup> Von  $\alpha$ -Amidoketonen sind in Form von Salzen isolirt:  $\alpha$ -Amidoacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_2$  (Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, 19, 1271, 1947; Goedeckemeyer, diese Berichte XXI, 2687), Desylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$  (Braun, diese Berichte XXII, 556; Neumann, diese Berichte XXIII, 996),  $\alpha$ -Amidopropiophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$  (Ch. Schmidt, diese Berichte XXII, 3250), während das Diamidoaceton zur Zeit noch der einzige Vertreter dieser Körperklasse in der Fettreihe ist.

<sup>2)</sup> Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, pg. 1269, 1947; Braun, diese Berichte XXII, pg. 556; Gudemann, diese Berichte XXII, pg. 562.

Mutterlange bald matt werden. Es krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{CO} < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl} \end{matrix} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
HCl	38.70	38.68	38.77 pCt.

Das Salz verliert bei  $105^\circ$  1 Molekül Krystallwasser, während sich der Rest nicht ohne tiefer gehende Zersetzung austreiben lässt. Es ist leicht löslich in Wasser; unlöslich in starkem Alkohol. Jedoch kann man eine alkoholische Lösung durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol herstellen, wobei es nicht ausfällt. In Chloroform und Aceton ist es wenig löslich, nicht in Aether, Benzol und Eisessig.

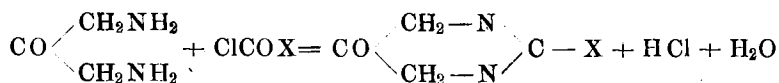
Das Nitrat, wie das Chlorhydrat mit Hilfe von salpetersaurem Baryum hergestellt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln. Es ist wenig löslich in Alkohol und in Aether.

Das Oxalat scheidet sich in gut krystallisiertem Zustand ab, wenn die concentrirte wässrige Lösung der Base mit Oxalsäure versetzt wird. Dasselbe ist in Wasser löslich, dagegen nicht in Alkohol und in Aether.

Das Pikrat krystallisirt alsbald in Form kleiner gelber Nadelchen aus, wenn die concentrirte wässrige Lösung des Sulfats mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt wird. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es braungelb gefärbte glänzende Nadeln. Beim Erhitzen verliert es zunächst seinen Glanz und verkohlt über  $200^\circ$ , während ein gelber Körper sublimirt. Es ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden Nadeln, zum Theil auch in etwas grösseren Formen aus.

Säurechloride wirken auf das Diamidoaceton in Gegenwart von Alkali im Sinne der Gleichung:



Es entstehen demnach Körper, die sich von einem aus 4 Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring ableiten, in welchem die beiden Stickstoffatome in Metastellung zu einander stehen. Sie treten hierdurch in nahe Beziehung zu einer Körperklasse, welche einen Kohlenstoff-Stickstoffring in der gleichen Atomfolge, aber mit benzolartiger Atombindung besitzt, und welche Pinner<sup>1)</sup> mit dem Na-

<sup>1)</sup> Pinner, diese Berichte XVIII, pg. 759.

men Pyrimidine belegt hat. Sie leiten sich vom einem Tetrahydropyrimidin ab. Der Bequemlichkeit der Benennung wegen sei indess dieser Beziehung im Nachfolgenden in den Namen nicht Ausdruck gegeben.

Das Benzenyldiamidoacetone,  $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{—NH} \\ \text{CH}_2\text{—N} \end{cases} \text{CC}_6\text{H}_5$ , erhält

man leicht, wenn man Diamidoacetone und Benzoylchlorid in molecularen Mengen auf einander wirken lässt. Das schwefelsaure Salz des Diamidoacetons wird in Wasser gelöst, und das Benzoylchlorid nach und nach unter kräftigem Schütteln in die durch verdünnte Natronlauge stets schwach alkalisch gehaltene Lösung eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird das abgeschiedene Benzenyldiamidoacetone abfiltrirt und zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 191°.

Analyse:

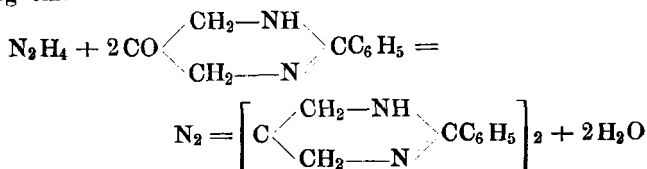
	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
	I.	II.	III.	
C	68.73	68.85	—	68.97 pCt.
H	5.82	5.85	—	5.75 »
N	—	—	16.30	16.09 »

Das Benzenyldiamidoacetone ist in reinem Zustande in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Es ist nicht löslich in kaltem Wasser und Benzol. Es löst sich nicht in Alkalien. Dagegen nehmen es concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure unter Bildung schwach gefärbter Lösungen auf, aus denen es auf Wasserzusatz wieder abgeschieden wird. Es besitzt demnach keine sauren, dagegen schwach basische Eigenschaften. Doppelsalze mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorid gelang es uns nicht zu gewinnen.

Das Benzenyldiamidoacetone besitzt reducirende Eigenschaften. Es scheidet aus einer neutralen, noch leichter aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Silbernitrat metallisches Silber ab. Auch reducirt es Fehling'sche Lösung.

Der Sauerstoff ist in dem Körper jedenfalls noch in Form einer Ketogruppe vorhanden, denn es gelingt leicht sowohl mit Hydrazin als Phenylhydrazin Hydrazone zu gewinnen.

Hydrazin wirkt auf das Benzenyldiamidoacetone im Sinne der Gleichung ein:



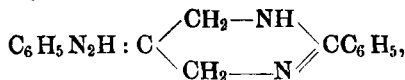
Herr Professor Curtius hatte die Güte, uns das für den Versuch nöthige Hydrazinhydrat zur Verfügung zu stellen.

Wird Benzenyldiamidoaceton mit wenig absoluten Alkohol übergossen und Hydrazinhydrat hinzugefügt, so tritt bald Lösung ein. Nach längerem Stehen scheiden sich centrisch gruppirte Nadeln aus, welche von der Mutterlauge befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Durch die Entfernung des freien Hydrazins nimmt die Löslichkeit in Alkohol beträchtlich ab. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Amylalkohol, wenig in Benzol, nicht in Wasser und in Aether. Concentrirte Mineralsäure, sowie Eisessig lösen ihn unter Gelbfärbung.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}N_6$
C	69.64	69.77 pCt.
H	5.98	5.81 »

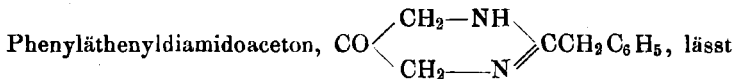
Das Phenylhydrazon,



erhält man durch halbstündiges Erhitzen molecularer Mengen Benzenyldiamidoaceton und Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Der Körper fällt beim Erkalten aus oder wird durch Zusatz von etwas Wasser zur Abscheidung gebracht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in Form kleiner, gegen Licht und Wärme ziemlich empfindlicher Nadeln vom Schmelzpunkt 173—175°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$
C	72.34	72.73 pCt.
H	6.44	6.07 »



sich wie das Benzenyldiamidoaceton aus schwefelsaurem Diamidoaceton und dem Chlorid der Phenylessigsäure bereiten. Es bildet glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 189.5 — 190.5°. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem, etwas löslich in heissem Wasser und heissem Benzol, nicht löslich in Aether. Wie die entsprechende Benzenylverbindung ist es in Alkalien unlöslich, dagegen löslich in concentrirten Säuren, fällt aber auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen wieder aus.

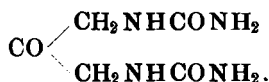
Das Phenyläthyldiamidoaceton reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, Fehling'sche Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

## Analyse:

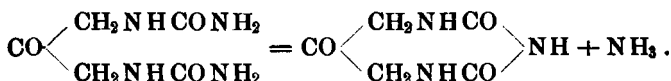
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$
C	70.16	70.21 pCt.
H	6.45	6.38 »

Auch das Chlorid der Zimmtsäure liefert mit Diamidoaceton einen entsprechenden Körper. Jedoch gelang es uns nicht, ihn im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen.

Durch Zusammenbringen von schwefelsaurem Diamidoaceton mit Kaliumisocyanat in wässriger Lösung erhält man den Harnstoff



Aber dieser Körper ist so unbeständig, dass wir ihn nicht isoliren konnten. Er spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab und geht in das Biuret über:



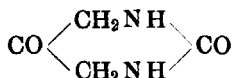
Höchst concentrirte Lösungen von 1 Mol. Diamidoacetonsulfat und 2 Mol. Kaliumisocyanat wurden gemischt. Es trat sofort eine Abscheidung von Krystallen (Diamidoacetonisocyanat(?)) ein. Diese Krystalle lösten sich wieder auf und nach Verlauf von einigen Tagen schied sich aus der Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen geblieben war, eine anscheinend amorphe Masse aus. Dieselbe wurde, nachdem eine weitere Ausscheidung nicht mehr bemerkbar, abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dabei war deutlich fortwährende Ammoniakentwicklung bemerkbar, und nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser ergab die Analyse Zahlen, welche den für das Biuret berechneten bereits sehr nahe kommen.

	Gefunden	Ber. für $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{NHCONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{NHCONH}_2 \end{cases}$	Ber. für $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{NHCO} \\ \text{CH}_2\text{NHCO} \end{cases} \text{NH}$
C	37.34	34.47	38.22 pCt.
H	5.06	5.75	4.46 »

Das Acetylbiuret — der Rest  $\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{—} \\ \text{CH}_2\text{—} \end{cases}$  sei Acetylen benannt — scheidet sich aus heissem Wasser in kleinkrystallinischer Form ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es schmilzt unter vorherigem Braunwerden bei

etwa 224° und zersetzt sich wenig höher erhitzt unter Gasentwicklung. Seine wässrige Lösung zeigte, wie diejenige des Biurets, auf Zusatz einer kalischen Kupferlösung Rothfärbung. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkte sie reducirend unter vorübergehender Bildung eines Silbersalzes.

Chlorkohlensäureester wirkt auf Diamidoaceton unter Bildung eines aus heissem Alkohol in weissen, glänzenden Krystallschuppen ausfallenden Körpers, in dem vermuthlich der Harnstoff



vorliegt.

Kiel, im Februar 1892.

**230. L. Rügheimer: Nachträgliches über den bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester entstehenden Körper von der Formel  $\text{C}_{36} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_6$ .**

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

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor etwa 2 $\frac{1}{2}$  Jahren<sup>1)</sup> berichtete ich über einen Körper von der Formel  $\text{C}_{38} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_6$ , der wahrscheinlich als vierfach hydrirtes Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol aufzufassen ist. Derselbe konnte wegen der ausserordentlich schwierigen Beschaffbarkeit des Materials nur wenig eingehend studirt werden, und auch jetzt kann ich dem bereits Mitgetheilten aus demselben Grunde nur Weniges hinzufügen. Aber ich glaube trotzdem die nachstehenden Beobachtungen nicht zurückhalten zu sollen, weil ich schon seit längerer Zeit die Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester zurückgestellt habe, also voraussichtlich so bald nicht in die Lage kommen werde, dieselben zu ergänzen.

Auf Grund der Zusammensetzung der Salze und deren Verhalten zog ich früher den Schluss, dass der fragliche Körper zwei phenolartig gebundene Hydroxylgruppen besitzen müsse. Diese Annahme gelang mir durch die Darstellung des Diacetesters zu stützen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1961.