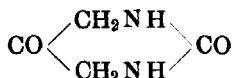


etwa 224° und zersetzt sich wenig höher erhitzt unter Gasentwicklung. Seine wässrige Lösung zeigte, wie diejenige des Biurets, auf Zusatz einer kalischen Kupferlösung Rothfärbung. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkte sie reducirend unter vorübergehender Bildung eines Silbersalzes.

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  $\text{C}_{36} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_6$ , 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.

Der Körper wurde mit Essigsäureanhydrid in grossem Ueberschuss am Rückflusskühler erhitzt. Er geht nach und nach in Lösung. Das Kochen wurde sodann noch einige Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten krystallisirt bei längerem Stehen ein Theil des entstehenden Esters in Form kleiner Nadeln aus. Man filtrirt dieselben ab und kann durch Abdestilliren eines Theils des Essigsäureanhydrids noch eine weitere Menge des Körpers gewinnen. Für die Analyse wurde der zuerst ausgefallene Antheil durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{28}(CH_3CO)_2N_4O_6$
C	92.02	68.93 pCt.
H	4.99	4.60 »

Die Diacetverbindung ist in absolutem Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form kleiner, feiner Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sie sich über  $195^\circ$  und schmilzt bei  $201-202^\circ$ .

Während der ursprüngliche Körper eine intensiv gelbe Farbe besitzt und diese sich auch auf die Salze überträgt, ist der Acetester so gut wie farblos.

Dass in diesem letzteren die Acetylgruppen dieselben Wasserstoffatome vertreten, welche in den Salzen durch Metall substituirt sind, geht zweifellos aus seinem Verhalten gegen Basen hervor. Entsprechend der ziemlich stark aciden Natur des ursprünglichen Körpers ist der Ester ziemlich leicht verseifbar. Uebergiesst man ihn mit verdünnter Natronlauge, so erscheint er nach kurzer Zeit oberflächlich gelb gefärbt; auch die Lösung hat einen Stich ins Gelbliche erhalten und lässt auf Zusatz von Salzsäure einen gelben Niederschlag fallen, ein Zeichen, dass sich bereits ein ansehnlicher Theil des sich durch seine gelbe Farbe auszeichnenden ursprünglichen Körpers zurückgebildet hat. Gegen verdünntes Ammoniak ist der Ester etwas beständiger. Aber auch in diesem Falle bemerkt man nach mehrtägigem Stehen, dass die Flüssigkeit eine schwach gelbe Färbung angenommen hat. Noch beständiger ist er gegen eine Lösung von kohlensaurem Natron. Selbst nach mehrtägigem Zusammenstehen damit konnte nicht beobachtet werden, dass etwas in Lösung gegangen war. Erwärmt man aber, so tritt auch hier Verseifung ein.

Auch einen Versuch habe ich gemacht, die vier Wasserstoffatome herauszunehmen, welche das Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol nach der früher entwickelten Ansicht über die Constitution des Körpers  $C_{36}H_{28}N_4O_6$  aufgenommen hat, indem ich mich dabei im Wesentlichen an die Methoden anlehnte, welche Baeyer für die hydrirten

Benzolabkömmlinge ausgebildet hat. Leider konnte ich denselben wegen Mangels an Material nicht vollständig durchführen.

Ich behandelte den fraglichen Körper mit Brom. Es erwies sich am besten, dabei in folgender Weise zu verfahren:

Der Körper wird in Schwefelkohlenstoff suspendirt und sodann Brom im Ueberschuss eingetragen. Er geht allmählich in Lösung und andererseits setzt sich mit der Zeit ein Niederschlag in deutlich krystallisirter Form ab. Dabei macht sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom möglichst vollständig bei gewöhnlicher oder doch wenig höherer Temperatur mit Hülfe eines Kohlensäurestromes verjagt, der Rückstand mit wenig Eisessig übergossen und einige Zeit damit auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich nach Entfernung der dunklen Eisessiglösung durch Krystallisation aus siedendem Eisessig gereinigt. Der entstandene Körper enthält zwei Bromatome.

	Gefunden	Berechnet für $C_{38}H_{24}Br_2N_4O_6$	Berechnet für $C_{36}H_{26}Br_2N_4O_6$
C	55.93	56.25	56.10 pCt
H	3.32	3.13	3.38 »

Durch die Analyse lässt sich bei dem hohen Moleculargewicht des Körpers keine sichere Entscheidung darüber treffen, ob derselben die Formel  $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$  oder  $C_{38}H_{26}Br_2N_4O_6$  zukommt. Im ersten Falle würden zwei Wasserstoffatome herausgenommen und zwei durch Brom substituirt, im zweiten Falle nur zwei Wasserstoffatome durch Brom substituirt sein.

Das Dibromid fällt aus heissem Eisessig in mehr oder minder verbreiterten Nadeln oder blättrigen Krystallen, die nach dem Abfiltriren eine stark glänzende blättrige Masse von schön gelber Farbe bilden. Beim Erhitzen im Capillarrohr verfärbt es sich bei höherer Temperatur, wird um  $220^\circ$  stärker missfarbig, dann immer dunkler und schmilzt schliesslich bei etwa  $240-241^\circ$  zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenig später lebhaft aufschäumt, offenbar in Folge einer Bromwasserstoffentwicklung. Es ist selbst in heissem Eisessig sehr schwer löslich.

Kommt dem Dibromid die Formel  $C_{36}H_{24}Br_2N_4O_6$  zu, so durfte man hoffen durch Entbromung zu dem gesuchten vier Wasserstoffatome ärmeren Körper zu gelangen. Die Entbromung geht bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig ausserordentlich leicht vor sich. Man fügt zu dem Behufe zur heissen Eisessiglösung des Dibromids Zinkstaub im Ueberschuss und erwärmt unter stetem Umschütteln 5—7 Minuten auf dem

Wasserbade. Die vom Zinkstaub heiss filtrirte Lösung lässt beim Erkalten zunächst essigsäures Zink auskrystallisiren. Bald setzen sich aber auch grünlichgelb gefärbte, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallwarzen ab. Die Ausscheidung wurde durch längeres Behandeln mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade von den Zinksalzen befreit. Sie besteht dann aus zwei Antheilen, einem gelb gefärbten und einem farblosen, die man am besten mit Hülfe von Amylalkohol trennt. Löst man in heissem Amylalkohol, so fallen nach dem Erkalten zunächst gelb gefärbte Krystalle aus und filtrirt man dann nach genügend langem Stehen, so erhält man aus der Mutterlauge eine so gut wie farblose Krystallisation. Verfährt man mit dieser nochmals in derselben Weise unter Zuhilfenahme gewöhnlichen Alkohols, so erhält man den farblosen Körper rein.

Was zunächst den gelb gefärbten Antheil betrifft, so habe ich mich durch eine Analyse desselben nach seiner vollständigen Reinigung durch Krystallisation aus Eisessig überzeugt, dass er im Wesentlichen aus dem Ausgangsproduct, dem als vielfach hydrirten Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyktol angesprochenen Körper besteht.

Was den farblosen Körper betrifft, so krystallisirte er aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Nadelchen bestehenden Krystallwarzen. Er schmilzt bei 183—184°. In seinem Verhalten ist er dem Dioxybenzamidopyrrolin<sup>1)</sup>, jenem aus Dibenzamidodioxytetrol durch die Einwirkung von Säuren und, wie ich hier hinzufügen will, auch durch Basen unter Sprengung des Tetrolringes so leicht entstehenden Zersetzungsproduct sehr ähnlich. Er löst sich leicht in kohlen-saurem Natron und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Der Körper kann nicht wohl direct bei der Reduction des Dibromids entstanden sein, denn er ist in Eisessig so ausserordentlich leicht löslich, dass er sich nicht aus den grossen Mengen dieses Lösungsmittels, wie sie bei der Reduction angewandt wurden, hätte abscheiden können, sondern ist jedenfalls als das Umwandlungsproduct eines anderen bei der Reduction entstehenden Körpers zu betrachten.

Sollte sich in der That hierbei Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyktol gebildet haben, aber der tertiäre Ring in diesem Körper ebenso leicht oder noch leichter sprengbar sein als der Tetrolring im Dibenzamidodioxytetrol und in Folge einer solchen Sprengung bei der Weiterverarbeitung der Reductionsproducte sich der bei 183—184° schmelzende Körper gebildet haben? Würde die Zersetzung des Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyktols in ähnlicher Weise erfolgen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 114.

wie diejenige des Dibenzamidodioxytetrols unter dem Einfluss von Säuren, so wäre auch die Bildung eines dem Dioxybenzamidopyrolin in seinem Verhalten ähnlichen Körpers verständlich. Leider war es mir nicht möglich, mir die für die Analyse nöthige Menge reiner Substanz zu verschaffen, um diese Annahmen auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Kiel, im April 1892.

