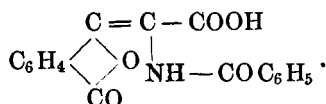


161. E. Erlenmeyer jun.: Ueber substituirte Glycinanhydride.

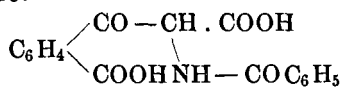
(Eingegangen am 25. März.)

Gabriel ist bei der Synthese des Isochinolins von dem Imid der Orthocarbophenylessigsäure ausgegangen. Ich dachte mir nun, dass sich eine α -Amidobenzoylessigorthocarbonsäure vielleicht auch mit Vortheil zu dieser Synthese verwenden lassen würde.

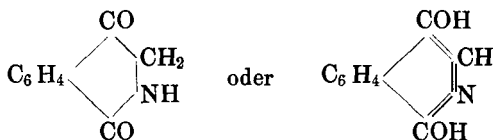
Ich habe deshalb entsprechend der Bildung von Phtalylessigsäure nach Michael und Gabriel Phtalsäureanhydrid und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron auf einander einwirken lassen, um so zunächst zu einer α -Benzoylamidophthalylessigsäure resp. deren Anhydrid zu gelangen:



Diese Säure musste durch Alkalien in die α -Benzoylamidobenzoylessigorthocarbonsäure:



und weiterhin durch Lactimidbildung, Abspaltung von Kohlensäure und Benzoësäure in eine Isochinolinverbindung der Formel:

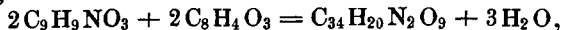


übergehen.

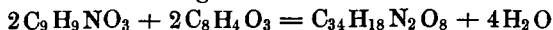
Ueber den Verlauf dieser Umwandlungen werde ich mir später erlauben zu berichten. Heute möchte ich nur eine Erfahrung mittheilen, die ich bei der Condensation zwischen Hippursäure und Phtalsäureanhydrid gemacht habe. Dieselbe ist von Wichtigkeit, da sie die eigenthümliche Reaction zwischen Hippursäure und Aldehyden in anderem Lichte erscheinen lässt.

Hippursäure und Phtalsäureanhydrid wirken bei Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat sehr leicht schon bei Wasserbadtemperatur auf einander ein und man erhält ebenso wie bei der Condensation mit Aldehyden einen Körper, der die Eigenschaften eines Anhydrids zeigt und sich auch Ammoniak und organischen Basen gegenüber analog dem Product aus Benzaldehyd und Hippursäure verhält, eine Reaction, über die ich bei anderer Gelegenheit berichten werde.

Die Analyse des Körpers ergab, dass er sich nicht nach der Gleichung:



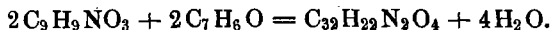
sondern nach der Gleichung:



gebildet hat.

Auch bei der Condensation von Hippursäure und Brenztraubensäure treten nach A. Hoffmann¹⁾ aus 2 Molekülen Hippursäure und 2 Molekülen Brenztraubensäure 4 Moleküle Wasser aus.

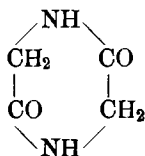
In der Voraussetzung, dass auch das Product aus Hippursäure und Benzaldehyd nach der analogen Gleichung gebildet sein könnte, habe ich dasselbe nach sorgfältiger Reinigung nochmals analysirt. Die Analysen bestätigten die Richtigkeit der Voraussetzung, so dass die von Plöchl aufgestellte Bildungsgleichung in die folgende zu verändern ist:



Die beiden Formeln $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ differiren im Kohlenstoffgehalt um 2.69 pCt., im Wasserstoff- und Stickstoffgehalt um 0.3 resp. 0.2 pCt. Für die eine oder die andere Formel ist also nur die Kohlenstoffbestimmung entscheidend. Der Grund, warum die früheren Analysen von Plöchl und eine von mir zu wenig Kohlenstoff ergaben, ist der, dass das Product sehr leicht die Natronsalze der Essigsäure und der freien Benzoylamidozimmtsäure zurückhält.

Nach dieser Erfahrung stehen die Condensationsproducte der Hippursäure in Bezug auf ihre Constitution in naher Beziehung zu einer Reihe bekannter Verbindungen.

Aus dem Glycinanhydrid von Curtius und Goebel²⁾, dem wahrscheinlich die Formel:



zukommt, entstehen durch Substitution der Wasserstoffe an den gegenüberliegenden Stickstoffatomen durch Methyl das Sarkosinanhydrid von Mylius³⁾, durch Phenyl das Phenylglycinanhydrid von P. J. Meyer und anderen⁴⁾. Werden dieselben Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzt, so bekommt man das Benzoylglycinanhydrid, mit dessen Dar-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2554.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 150.

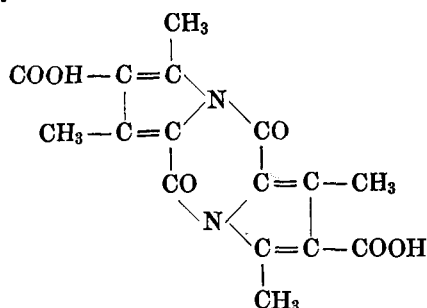
³⁾ Diese Berichte XVII, 287.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1967; XXI, 1664; XXI, 1257.

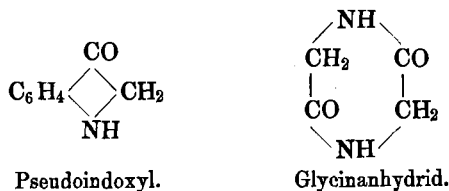
stellung ich beschäftigt bin, und von diesem leiten sich dann durch weitere Substitution der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatompaaire durch die zweiwerthigen Reste der Aldehyde, der Brenztraubensäure, des Phtalsäureanhydrids die oben besprochenen Condensationsproducte der Hippursäure ab. Bei der Behandlung von Hippursäureester mit Phosphorpentachlorid hat Rügheimer¹⁾ das Hippuroflavin, das Anhydroderivat des Benzoylglycinanhydrids, erhalten, in welchem die beiden Wasserstoffatompaaire, die an die gegenüberliegenden Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Phosphorpentachlorid unter Bildung doppelter Kohlenstoffbindung herausgenommen worden sind.

Das Glycinanhydrid würde demnach in seiner Constitution dem Glycolid und die durch Substitution aus ersterem hervorgegangenen Verbindungen den Lactiden entsprechen; ich möchte deshalb diese Verbindungen als α -Lactimide bezeichnen.

Ein solches Lactimid allerdings eigener Art liegt wohl auch in dem von Magnanini²⁾ kürzlich aus α - β '-Dimethylpyrrol- α - β -dicarbonsäure erhaltenen Anhydrid vor:



Zum Schluss möchte ich mir noch erlauben, auf eine gewisse Analogie dieser α -Lactimide mit Körpern der Indigogruppe aufmerksam zu machen.

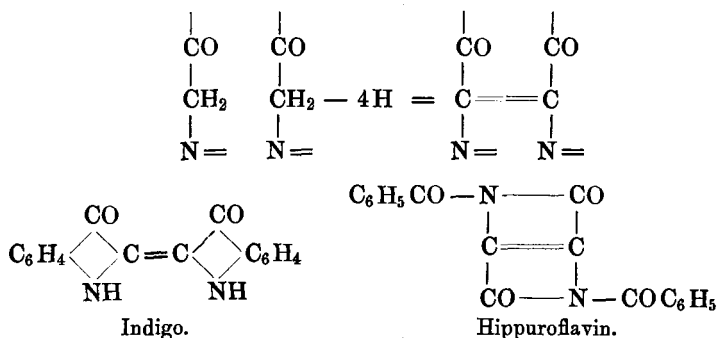


Beide Körper enthalten dieselbe Atomgruppe $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}$; das Pseudoindoxyl an einen Benzolkern als Ring angeschlossen. Das Glycinanhydrid enthält die Gruppe zweimal zu einem sechsgliedrigen Ring vereinigt. Im Pseudoindoxyl können die Wasserstoffatome, die an

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3321.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2874.

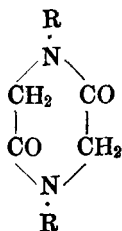
dem Kohlenstoffatom zwischen der Carbonylgruppe und Stickstoff stehen, leicht durch zweiwerthige Radicale, wie Benzyliden u. s. w., ausgetauscht werden. Es entstehen so gefärbte Verbindungen, die Indogenide, die den Condensationsproducten der Hippursäure mit Aldehyden u. s. w. entsprechen. Weiterhin besteht eine Analogie zwischen dem Indigo selbst und dem Hippuroflavin. In beiden Verbindungen ist zweimal die Gruppe $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}$ zusammengetreten unter Verlust von 4 Atomen Wasserstoff:



Im Hippuroflavin findet diese Bindung im Molekül selbst statt, weil dasselbe die nothwendige Gruppe zweimal enthält.

Ich glaube, dass sich durch diese Beziehungen zwischen Glycinanhydrid und Pseudoindoxyl die grosse Reactionsfähigkeit der Hippursäure mit Aldehyden u. s. w. einigermaassen verstehen lässt und dass vielleicht allgemein CH_2 -Gruppen zwischen Carbonylgruppen und Stickstoff leicht mit Aldehyden reagiren.

Weiterhin möchte ich versuchen, wie Aldehyde auf die fertigen Verbindungen von dem Typus:



einwirken. Auch habe ich Versuche im Gange über die Condensation zwischen anderen Anhydriden, wie dem der Diphensäure u. s. w., und zwischen Chinonen einerseits und Hippursäure andererseits, und werde mir baldigst darüber zu berichten erlauben.

Darmstadt. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.