

Hydrochlorats, dargestellt. Nur beim α - β -Diphenyl- β -naphtindol ist die Methode nicht zu empfehlen, da sich hier, wie Bischler und Fireman bei ihrer Darstellungsmethode ebenfalls beobachteten, β -Dinaphtylamin so leicht bildet. In diesem Fall aber leistet die Chlorzink-Methode gute Dienste und liefert ein leicht zu reinigendes Product. Die nach der neuen Methode dargestellten Indole stimmten in ihren Eigenschaften mit den nach der Chlorzink-Methode erhaltenen, ebenso mit den Indolen von Bischler und Fireman überein, ausser dass wir nach allen drei Methoden ein α - β -Diphenyl-*o*-toluindol erhielten, welches bei 135—136° schmolz, während die genannten Chemiker den Schmelzpunkt zu 128° angeben. α - β -Diphenyl- α -naphtindol, welches von Bischler und Firemann nicht dargestellt wurde, bildet aus Ligroin krystallisirt, feine, farblose, bei 141° schmelzende Nadeln.

Wir wollen ferner erwähnen, dass alle diese Diphenylindole sich aus einer Acetonlösung mit einem Mol. Krystallaceton ausscheiden. Bei einigen ist das Krystallaceton ziemlich locker gebunden; das α - β -Diphenyl- α -naphtindol dagegen liefert eine Acetonverbindung, welche fast ganz luftbeständig ist; ferner bildet dieses Indol Verbindungen mit je einem Mol. Aethylmethylketon und Diäthylketon. Unseres Wissens ist die Bildung von derartigen, Krystallketon enthaltenden Verbindungen neu.

Aus dem uns soeben zugekommenen Heft 15 der Berichte, Refe-
rate S. 699, ersehen wir, das Lachowicz durch Einwirkung von
salzsaurem Anilin resp. *p*-Toluidin auf Benzoin bei 160° (also bei einer
niedrigeren als der von uns angewandten Temperatur) Condensations-
producte von Benzoin mit 2 Mol. Amin erhalten hat. Es könnten
dies die Producte sein, welche Bischler und Fireman¹⁾ bei ihrer
Darstellung der Indole als intermediär gebildet annehmen.

Wir gedenken obige Resultate nebst den analytischen Belegen
an anderem Orte ausführlicher mitzuthellen.

University of Aberdeen, 30. October 1893.

505. Fr. Weiss: Ueber Anhydrohippursäureester.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor einigen Monaten habe ich über eine eigenartige Kondensation von Estern der Benzoylverbindungen von α -Amidosäuren in einer vorläufigen Mittheilung²⁾ berichtet.

Es wurde gezeigt, dass der Hippursäurephenylester, $C_{15}H_{13}NO_3$, bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1340.

²⁾ Diese Berichte 26, 1699.

Bei der Einwirkung von freiem Chlor auf den Anhydrohippursäurephenylester findet die Aufnahme von zwei Atomen Chlor statt. Dabei entsteht ein sehr leicht veränderlicher Körper, $C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$, welcher schon nach kurzer Zeit Salzsäure abspaltet.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Anhydrohippursäureester erhält man durch Verseifen des gebildeten Chlorproductes mit Wasser einen chlorfreien Körper, welcher zwei Atome Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als die ursprüngliche Substanz.

Dieser neue Körper stellt, aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadelchen vom Schmp. 170° dar. Die Analyse ergab die für die Formel $C_{15}H_{13}NO_4$ stimmenden Werthe:

Ber. Procente: C 66.42, H 4.79, N 5.17.
 Gef. » » 66.34, » 4.87, » 5.04.

Diese Substanz zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien leicht unter Bildung von Benzoëssäure, Phenolen, Ammoniak und Oxalsäure. Die Bildung dieser letzten Säure erfolgt dabei nicht quantitativ.

Bei vorsichtiger Einwirkung von Alkalien entstehen zunächst Benzamid und Phenol und eine Säure in geringerer Menge, welche mit Phenylhydrazin eine in Wasser unlösliche Verbindung giebt und nichts anderes sein kann, als Glyoxylsäure. Es ist somit nicht fraglich, dass diese Substanz den Oxyhippursäurephenylester,



darstellt.

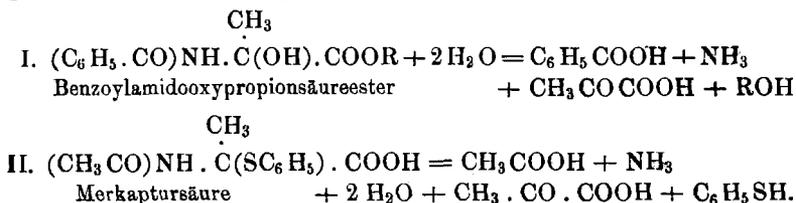
Rügheimer und Küsel berichten am Schlusse ihrer Abhandlung »über Hippuroflavin« auch über Versuche, welche sich auf die ersten Condensationsproducte der Hippursäure beziehen und erwähnen dabei den Oxyhippursäureäthylester. Da ich mit ähnlichen Körpern zu einem besonderen Zwecke schon seit längerer Zeit beschäftigt bin, möchte ich im Anschluss an meine frühere Publication erwähnen, dass ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baumann eine dem Oxyhippursäureester analoge Verbindung dargestellt und untersucht habe. Aus der Anhydroverbindung des Benzoylamidopropionsäurephenylesters gewinnt man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Verseifen der chlorhaltigen Substanz den α -Benzoylamido- α -oxypropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_4$. Dieser entspricht in seinem Verhalten vollständig dem Oxyhippursäurephenylester. Er schmilzt bei 134° .

Analyse: Ber. Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.90.
 Gef. » » 67.14, » 5.19, » 4.72.

Dieser Körper zerfällt mit Alkalien ebenso leicht wie der Oxyhippursäureester in Ammoniak, Phenol, Benzoëssäure und eine Säure,

welche mit Phenylhydrazin in Phenylhydrazonbrenztraubensäure übergeführt wird.

Die Spaltung des Benzoylamidoxypionsäureesters entspricht somit derjenigen der Mercaptursäuren und des Cysteins, wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist:



Man sieht, dass, wenn es gelingt, die Hydroxylgruppe des Benzoylamidopropionsäureesters durch einen Mercaptanrest oder durch eine SH-Gruppe zu ersetzen, ein einfacher Weg zur Synthese der Mercaptursäuren bezw. des Cystins gegeben ist.

Ich bin damit beschäftigt, meine Untersuchung in dieser Richtung weiter zu führen, und hoffe, bald eingehend über ihre Ergebnisse berichten zu können.

Universitätslaboratorium, Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

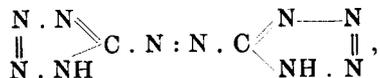
506. Johannes Thiele: Ueber Isocyanatetrabromid (Tetrabromformalazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften, München.]

(Eingegangen am 2. November.)

Eine im letzten Hefte der Berichte (26, 2360) enthaltene Notiz von Pulvermacher über ein polymeres Formalazin nöthigt mich zu einer kurzen Mittheilung über ein Bromderivat des einfachen Körpers.

Durch Oxydation der Amidotetrazotsäure¹⁾ in sehr stark alkalischer Lösung entstehen Salze des Azotetrazols:



welche nebst einer Anzahl Derivate an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen. Das Reductionsproduct des Azotetrazols, das Hydrazotetrazol geht bei der Behandlung mit Brom zuletzt in das Isocyanatetrabromid oder Tetrabromformalazin, $\text{Br}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CBr}_2$, über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 54.