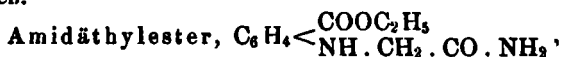


**31. D. Vorländer und H. Weissbrenner: Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-*o*-carbonsäure.**

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wie bei der Esterificirung der Phenylglycincarbonsäure, so reagirt auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin hauptsächlich das aliphatische Carboxyl bezw. Carboxalkyl.

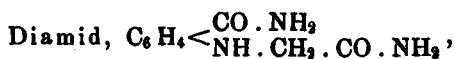
Das aromatische Carboxyl wird zuweilen ganz oder theilweise abgespalten.



schmilzt bei 180—182°; weisse Nadeln aus Alkohol.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 59.46, H 6.30, N 12.61.

Gef. » 59.67, » 6.75, » 12.94.



krystallisirt aus Wasser in schmalen Blättchen; Schmp. 198—200°.

$C_9H_{11}O_2N_3$ . Ber. C 55.95, H 5.70, N 21.76.

Gef. » 55.57, » 6.17, » 21.68.



weisse Nadeln aus Weingeist; Schmp. gegen 235° unter Zersetzung.

Von den



schmilzt der Methylester niedriger, bei 140—142°, als der Aethylester (Schmp. 164—166°).

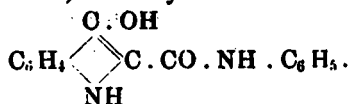
Aniläthylester:

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ . Ber. C 68.45, H 6.04, N 9.40.

Gef. » 68.04, » 6.40, » 9.90.

Amidäthylester und Diamid bilden sich bei 1½- bis 2-stündigem Erhitzen von 1 Theil Phenylglycincarbonsäurediäthylester mit 10 Theilen concentrirtem wässrigem Ammoniak im Rohr auf 130—135°, Anilsäure und Anilester beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin. Amidäthylester, Anil-Methylester und -Aethylester sind auch aus Anthranilsäureestern und Chloracetamid bezw. Anilid dargestellt worden, sodass die oben angegebene Constitution der Verbindungen als erwiesen gelten darf.

Aus den Anilestern entsteht durch Condensation mit alkohol-freiem Natriumalkoholat<sup>1)</sup> Indoxylsäureanilid,



<sup>1)</sup> Entsprechend der Darstellung von Indoxylsäureestern; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (A. Stock) D. R.-P. 105495; Vorländer und v. Schilling, Ann. d. Chem. 301, 349.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 71.44, H 4.76, N 11.11.

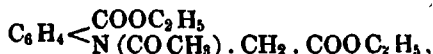
Gef. » 71.45, » 5.22, » 11.46.

Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder aus Aceton in nahezu farblosen Nadeln, färbt sich bei langsamem Erhitzen gegen  $200^{\circ}$  graugrün, oberhalb  $210^{\circ}$  dunkelbraun und sintert allmählich zusammen; bei raschem Erhitzen über der Flamme zersetzt es sich unter Indigobildung.

## 82. D. Vorländer und H. Weissbrenner: Acetylierung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Obgleich Phenylglycincarbonsäure durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sehr leicht, schon bei Zimmertemperatur oder bei  $55-60^{\circ}$  eine Veränderung erleidet, gelingt es nicht, die Säure so direct zu acetyliren. Amorphe Substanzen waren die einzigen Reactionproducte, welche wir fassen konnten. Auch Versuche mit den Estersäuren führten zu keinem wesentlich besseren Resultat. Dagegen entsteht ein schön krystallisirender Acetdiäthylester,



durch Erhitzen des Diäthylesters der Phenylglycincarbonsäure mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid. Aus 10 g Diäthylester, 50 ccm Essigsäureanhydrid erhält man nach 20—25-stündigem Erhitzen auf ca.  $105^{\circ}$  im Salzbad 10.4 g Acetdiäthylester, welcher aus Aether oder Petroläther in grossen, farblosen Tafeln oder Prismen krystallisirt. Schmp.  $61^{\circ}$ . Fast unzersetzt im Vacuum destillirbar.

$C_{15}H_{19}NO_5$ . Ber. C 61.44, H 6.48, N 4.77.

Gef. » 61.68, » 6.75, » 4.90.

Der Ester zeichnet sich vor anderen Derivaten der Phenylglycincarbonsäure dadurch aus, dass er mit der grössten Leichtigkeit in Indoxyl bezw. Indigo übergeht. Beim Erhitzen mit 99—100-procentiger oder anhydridhaltiger Schwefelsäure auf  $100^{\circ}$  entsteht nach wenigen Minuten eine violette oder blaue Lösung von Indigosulfosäuren; beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung bildet sich Indoxylsäureäthylester unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure; beim Kochen mit der 10-fachen Menge 20-procentiger wässriger Kalilauge geht der Ester in Lösung, und aus der anfangs farblosen, dann gelben Flüssigkeit scheidet sich an der Luft Indigo aus. Concentrirte Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  (weniger als 99.1 pCt. Schwefelsäure enthaltend), sowie kalte, wässrige oder alkoholische Kalilauge wirken auf den reinen Acetdiäthylester nicht condensirend ein. Hierdurch unterscheidet sich der Ester von Indoxylderivaten, Indoxylsäureester,