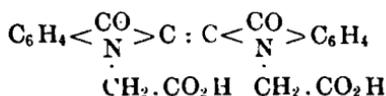
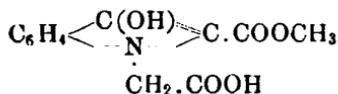


aber wegen seiner Zersetzlichkeit werthlos. Wahrscheinlich hat er die folgende Zusammensetzung:



Ändert man die Bedingungen bei der Oxydation des Indoxyl-derivats, so entstehen verschiedene gefärbte Körper, von denen einer Wolle violett anfärbt.

Durch Condensation mit Natriumalkoholat bildet sich aus dem Trimethylester den Analysen zu Folge ein Methylester der Indoxylesteressigsäure, vielleicht



Die schön krystallisirende Verbindung ist mit Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung nicht fällbar und schmilzt bei 163°. Sie wird mit den anderen Derivaten der Anildiessigcarbonsäure in einer späteren Abhandlung eingehend beschrieben werden.

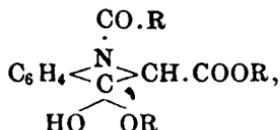
523. D. Vorländer und W. Meusel:

Ueber Ester der Acylphenylglycin-*o*-carbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 9. November.)

Vorländer und Weissbrenner¹⁾ haben gefunden, dass Acetyl-derivate der Phenylglycincarbonsäure, besonders die Dialkylester, mit rauchender Schwefelsäure, mit Alkalilauge oder Natriumalkoholat sehr leicht in Indigo übergehen. Es war nun zu berücksichtigen, dass die Dialkylester der Acetphenylglycincarbonsäure (Schmp. Aethylester 62°, Methylester 81°) oder der Benzoylphenylglycincarbonsäure (Aethylester: ein dickflüssiges Oel) und andere Acylester bereits Indoxylderivate von folgender Form sein könnten:

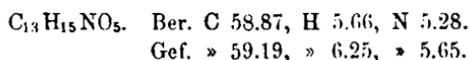


und dass damit die Indigobildung beim Kochen mit Alkalilauge zu erklären sei.

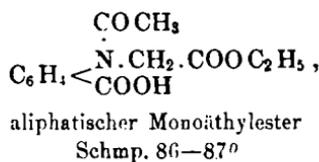
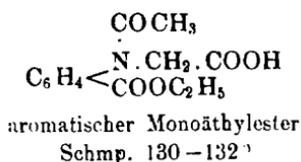
¹⁾ Diese Berichte 33, 556; Weissbrenner, Diss. Halle 1900.

Wir haben, um dies zu entscheiden, den Diäthylester der Acetphenylglycincarbon säure 1. durch Esterificirung der Acetphenylglycincarbon säure, 2. durch Acetylirung des Esters der Phenylglycincarbon säure, 3. durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Acetphenylglycincarbon säure dargestellt und gefunden, dass die verschiedenen Ester vollkommen identisch sind.

Ferner wurden die isomeren Monoäthylester der Acetphenylglycincarbon säure dargestellt¹⁾. Derjenige Ester, welchen man durch Halbverseifung des Diäthylesters erhält, schmilzt bei 130—132°, der isomere Ester, welcher sich bei der Halbestericirung der Säure bildet, bei 86—87°.



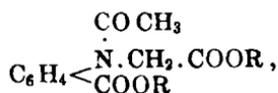
Die Monoäthylester gehen beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge nicht in Indigo über und haben die normale Constitution als Ester der Acetphenylglycincarbon säure :



und nicht als Indoxylderivate.

Schliesslich stellten wir fest, dass man mit Hülfe von concentrirter, etwa 60-procentiger Schwefelsäure Derivate der Acylphenylglycincarbon säure und Indoxylderivate mit einiger Sicherheit von einander unterscheiden kann, da die Verbindungen der Phenylglycincarbon säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Indigosulfosäure geben.

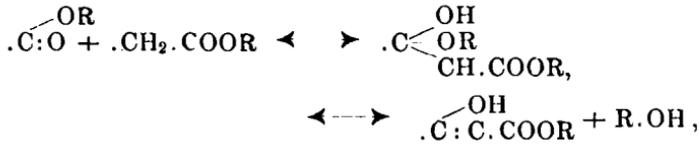
Die Dialkylester sind nach unserer Untersuchung wahre Ester der Acetphenylglycincarbon säure



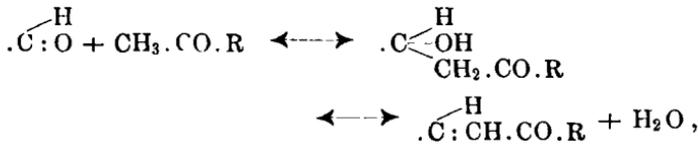
und die Indigobildung beruht auf der Condensation dieser Dialkylester zu Indoxylderivaten.

¹⁾ Vgl. Vorländer und von Schilling, diese Berichte 33, 553. Anschütz und Drugman, diese Berichte 30, 2649 und 2652.

Die Reaction kann als ein Beispiel dafür gelten, dass COOR und $\text{CH}_2\text{.COOR}$ ohne Condensationsmittel durch Erhitzen bis auf etwa 200° , sich mit einander verbinden lassen,



und dass diese Condensation durch verdünnte wässrige Alkalilauge ebenso beschleunigt wird wie durch Natriumäthylat¹⁾. Für die analoge Condensation von Aldehyden mit Ketonen:



hat Claisen²⁾ bereits vor längerer Zeit nachgewiesen, dass Alkalihydrat und Natriumäthylat gleichwerthige Condensationsmittel sind.

524. D. Vorländer: Ueber die Anlagerung von Ketomethan-derivaten an ungesättigte Verbindungen.

(Eingegangen am 9. November.)

Bei meinen Untersuchungen über die Anlagerung von Natriummalonester an α -ungesättigte Ketone³⁾ fiel mir auf, dass die Reaction in alkoholischer Lösung oft nicht stattfand, während sie in Gegenwart von Benzol oder Aether leicht eintrat. So vereinigt sich das in Benzol gelöste Pulegon sehr leicht mit Natriummalonester⁴⁾, in absolut-alkoholischer Lösung aber wird unverändertes Pulegon wiedergewonnen.

Die Erklärung für diese Erscheinung fand ich bei dem Versuch, Benzalbisbenzoylessigester mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat in eine Enolform zu verwandeln⁵⁾. Hierbei erhielt ich zwar ein Product, das mit Eisenchlorid reagirte, jedoch die weitere Untersuchung ergab, dass der Benzalbisbenzoylessigester sich in

¹⁾ Vergl. in der vorhergehenden Abhandlung die Condensation von Anilidiessigcarbonsäure mit Alkalilauge und Natriumalkoholat.

²⁾ Diese Berichte 20, 657.

³⁾ Ann. d. Chem. 304, 3 u. a.

⁴⁾ Vorländer und Gärtner, ebenda, 21.

⁵⁾ Vergl. F. Wilcke, Diss. Halle, 1900.