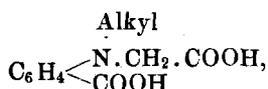


Condensationen die sogenannte negative Natur der Acyle keine Rolle spielt, da gerade die Acyle stärkerer Säuren, Benzoyl, Formyl, Benzosulfuryl, die auffallende Reaction mit rauchender Schwefelsäure nicht hervorrufen, im Gegensatz zu den schwächeren Acetyl und Propionyl. Ferner ergab sich aus dem Vergleich der acylylirten Säuren mit den in der folgenden Abhandlung beschriebenen alkylirten Phenylglycincarbonsäuren



dass die Indoxylbildung in Gegenwart alkalischer Condensationsmittel durch die wasserstoffreichen, gesättigten Alkyle in gleichem, wenn nicht in stärkerem Masse begünstigt wird, wie durch die sauerstoffhaltigen, ungesättigten Acyle. Man findet somit keine Erklärung in der negativen oder positiven, gesättigten oder ungesättigten Natur der Elemente¹⁾, sondern muss die Erleichterung der Indoxylringbildung auf die »räumlichen« Verhältnisse zurückführen, welche auch die Anhydridringbildung bei alkylirten Bernsteinsäuren und Maleinsäuren oder die Hydroresorcincondensation bei alkylirten δ -Ketonsäureestern begünstigen²⁾.

Den Einfluss, welchen die Esterificirung der Phenylglycincarbonsäure auf die Indoxylringschliessung ausübt, wird man am besten durch Annahme eines Zwischenproductes klar machen, welches wie bei der Aldolbildung durch Anlagerung des Methylens an das aromatische Carbonyl entstehen könnte:



Durch Esterificirung der beiden Carboxyle wird einerseits das Additionsvermögen des aromatischen Carbonyls, andererseits die reactive Wirkung des aliphatischen Carbonyls auf den Methylwasserstoff verstärkt, indem die Carbonylwirkung, welche vor der Esterificirung in der Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffs der Säure bezw. im Metall des Salzes zum Ausdruck kam, nun in anderer Richtung, im Additionsvermögen des Carbonyls und in der Be-

¹⁾ vergl. Ann. d. Chem. 320, 99 [1902].

²⁾ Acrylsäureester + Acetessigester giebt α -Acetglutarsäureester (Ann. d. Chem. 294, 317); aus Crotonsäureester + Acetessigester entsteht dagegen Methylhydroresorcylsäureester (ebenda 308, 195).

weglichkeit des Methylenwasserstoffs thätig wird¹⁾. In Uebereinstimmung mit dieser Theorie findet man, dass die Indoxyringschliessung mittels Alkalien weder durch Esterificirung des aromatischen Carboxyls noch durch Esterificirung des aliphatischen Carboxyls erleichtert wird, sondern nur durch Darstellung der neutralen Ester, durch Umwandlung beider Carboxyle in Carboxalkyle.

Der aus den Indoxyderivaten entstehende Indigo bildet einen ausgezeichneten Indicator für den Eintritt der Condensation, sodass man die Wirkung der verschiedenen alkalischen und sauren Condensationsmittel in Abhängigkeit von Acylierung und Esterificirung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure auch in den Fällen verfolgen kann, wo andere Carbonylverbindungen sich nicht würden auffinden lassen.

*Darstellung der Acylderivate der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.*

Die Acylsäuren wurden entweder durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Phenylglycincarbonsäure mit Säureanhydriden bezw. Chloriden oder durch Verseifung der Acyldialkylester dargestellt. Letztere entstehen nach der üblichen Methode aus Phenylglycincarbonsäure-dialkylestern. Acetylrte Estersäuren hat W. Meusel²⁾ durch Halbverseifung der Acetyldialkylester und durch Halbestericirung der Acetylsäure gewonnen; durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid lassen sich die Estersäuren und die Nitrilsäure der Phenylglycincarbonsäure merkwürdiger Weise nicht so leicht acetyliren, wie Phenylglycincarbonsäure selbst.

Ich gebe hier ein Verzeichniss der im hiesigen Laboratorium dargestellten Säurederivate der Phenylglycin-*o*-carbonsäure und ihrer Ester, welche zu den Versuchen dienen.

Säuren.

Acetphenylglycincarbonsäure, Schmp. ca. 214° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern. Elektr. Leitfähigkeit $K = 0.105$ bei 25°. 100 ccm der bei 8° gesättigten Lösung enthalten 0.194 g Säure.

Benzoylsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist gegen 195° unter Zersetzung.

Benzosulfonylphenylglycincarbonsäure; Blättchen aus wasserhaltigem Methylalkohol. Schmp. 190° unter Zersetzung.

Nitrosophenylglycincarbonsäure, Schmelzpunkt gegen 120° unter Zersetzung.

Ester.

Dimethylester der Acetphenylglycincarbonsäure; Schmp. 81—82°, destillirt unter geringer Zersetzung bei 205—212° unter 30 mm Druck.

¹⁾ Ueber Vertheilung der Carbonylwirkung vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 116 [1899]; Vorländer, Chem. Centralblatt 1899, I, 729; Ann. d. Chem. 320, 73 [1902].

²⁾ loc. cit.

Acetdiäthylester; Schmp. 63—64°; destillirt bei 214—218° unter 15 mm Druck fast unzersetzt. Durch Ueberhitzung der Acetester bei der Vacuumdestillation entstehen kleine Mengen von Acetindoxylderivaten (entsprechend ca. 0.5 pCt. des Destillats an Indigo), von denen man die destillirten Ester durch Umkrystallisiren aus Petroläther befreien kann.

Acetmonoäthylester (aliphatisch); Schmp. 86—87°; elektr. Leitf. $K = 0.038$ bei 25°; 100 ccm der bei 13° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 2.40 g Ester.

Acetmonoäthylester (aromatisch); Schmp. 130—132°. Elektr. Leitf. $K = 0.030$ bei 25°; 100 ccm der bei 13° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 0.41 g Ester.

Propionyldiäthylester; Schmp. 64—66°; gleicht dem Acetdiäthylester.

Benzoyldiäthylester; das zunächst erhaltene zähflüssige Oel erstarrt im Exsiccator nach einigen Wochen; Schmp. 51—52° nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther.

Aethoxycarbonyldiäthylester; aus Chlorkohlensäureäthylester und Phenylglycincarbonsäurediäthylester; Schmp. 48—50°.

Nitrosodiäthylester; Oel, zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

Acetnitrilsäuremethylester; aus dem Methylester des Anthranilsäureacetonitrils (Schmp. 106—108°) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Kochsalzbad; Schmp. 81—83°.

Acetnitrilsäureäthylester; Oel, ist nach mehrmonatlichem Aufbewahren im Vacuumexsiccator bis jetzt nicht erstarrt.

Verhalten gegen Condensationsmittel.

I. Allgemein anwendbare Condensationsmittel, deren Wirkung wenig abhängig ist vom Grade der Esterificirung und Acylirung.

1. Beim Erhitzen mit ätzendem Alkali (Temperatur über 200°) gehen fast sämmtliche Derivate der Phenylglycincarbonsäure leicht in Indoxylsäure und Indoxyl über. Ausnahmen sind die Nitrososäure, deren Ester und Benzosulfurylglycincarbonsäure. Das abweichende Verhalten der letzteren Säure war unerwartet, da die Indoxylbildung aus Phenylglycincarbonsäure und Aetzalkali durch Beimischung von Natriumsulfit und benzolsulfosaurem Natrium nicht verhindert wird. Bei der Nitrososäure wirkt das entstehende Alkalinitrit zerstörend ein.

Heumann¹⁾ ging von der Ansicht aus, dass beim Erhitzen des Calcium- oder Baryum-Salzes der Phenylglycin-*o*-carbonsäure eine Ketonsynthese nach Art der Acetonbildung aus essigsäurem Calcium unter Abspaltung von Erdalkalicarbonat stattfindet. Dem gegenüber

¹⁾ Diese Berichte 23, 3431 [1890].

ist hervorzuheben, dass bisher nicht einmal Spuren von Indoxyl beim Erhitzen der Erdalkalisalze der Phenylglycincarbonsäure nachgewiesen werden konnten. Ebensovienig gelingt die Condensation durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der Säure für sich oder in Mischung mit Salzen, wie Natriumcarbonat, alkoholfreies Natriumalkoholat, wasserfreies Natriumacetat, Natrium in amyalkoholischer Lösung, trocknes Natriumphenolat, gepulvertes Wasserglas, Natriumaluminat. Dagegen gewinnt man stets Indigo, wenn man den Salzen Natrium- oder Kalium-Hydroxyd zusetzt. Durch 5—7 Minuten dauerndes Erhitzen von trockenem phenylglycincarbonsaurem Natrium mit der doppelten Menge entwässerten Aetzalkalis im Silbertiegel auf 250—260° erhielten wir eine hauptsächlich Indoxylsäure enthaltende Schmelze¹⁾, aus welcher wir etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Indoxyl oder Indigo ausfällen konnten²⁾ (75 pCt. als O-Acetindoxyl, 68 pCt. als Indigo)³⁾. Ein Theil der Phenylglycincarbonsäure bleibt beim Schmelzen unverändert.

2. Die Condensation durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat⁴⁾ gelingt mit dem Acetylderivat der Phenylglycincarbonsäure besser als mit der Säure selbst, weil die aus Phenylglycincarbonsäure und Essigsäureanhydrid entstehenden harzigen Substanzen bei dem Acetylderivat sich nur in geringer Menge bilden. Ausnahmen sind hier, ausser der Nitrososäure, die Derivate des Anthranilsäureacetonitrils, während die Benzosulfurylverbindung in ein Diacylindoxyl übergeht (flache Nadeln aus Essigsäure, Schmp. 142°). Sehr kleine Mengen von Indoxylderivaten liefern die Dialkylester der Phenyl- und Acylphenyl-Glycincarbonsäure (entsprechend 0.2 g Indigo aus 100 g Phenylglycincarbonsäureester, 100 g wasserfreiem Natriumacetat und 500 g Essigsäureanhydrid nach 5-stündigem Kochen). Im Uebrigen ist die Reaction allgemein anwendbar bei Säuren und Estersäuren, sowie bei Substitutionsproducten der Phenylglycincarbonsäure, Sulfosäuren, Sulfamiden, Carbonsäuren und chlorirten Producten. Sie ist ferner zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, Phenylglycin von Phenylglycin-*o*-carbonsäurederivaten oder diese Letzteren von *m*- und *p*-Carbonsäuren zu unterscheiden.

¹⁾ Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-P. 85071 [1894].

²⁾ A. Wangerin, Diss. u. B. Drescher, Diss. Halle, 1902. Die Ausbeuten an Indoxylsäure sind geringer, etwa 56 pCt. der Theorie.

³⁾ Bei der Oxydation einer alkalischen Indoxyllösung mit Luftsauerstoff entsteht Wasserstoffsperoxyd; ein beträchtlicher Theil des Indoxyls entgeht der Indigobildung und wird in anderer Richtung oxydirt.

⁴⁾ Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.; D. R.-P. 113240; Chem. Centralbl. 1900, II, 615.

Man kocht z. B. 0.05 – 0.1 g der zu prüfenden Substanz und ungefähr die gleiche Menge entwässertes essigsäures Natrium mit 1–2 ccm Essigsäureanhydrid. Handelt es sich um Säuren, so ist die Reaction nach wenigen Minuten beendet und längeres Kochen unnöthig. Neutrale Ester müssen 5 bis 10 Stunden unter Rückfluss mit der Essigsäuremischung kochen, welcher man überschüssiges Natriumacetat zufügt, um die Umwandlung des Esters in die Säure bezw. deren Natriumsalz herbeizuführen. Die während des Erhitzens entweichende Kohlensäure stammt theils vom Glycin, theils vom essigsäuren Natrium¹⁾. Das im Essigsäureanhydrid gelöste acetylrte Indoxyl weist man in Form von Indigo nach, indem man die heisse Flüssigkeit zu Sodalösung oder zu verdünnter Natronlauge giesst und die Acetylverbindung sowie das Essigsäureanhydrid zerlegt. Der Indigo scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Schütteln aus oder auch nach Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid.

II. Condensationsmittel, deren Wirkung gesteigert wird durch Esterificirung der Phenylglycincarbonsäurederivate zu neutralen Estern.

3. Beim Stehen der neutralen Acylester mit wässriger Alkalilauge oder Ammoniak bilden sich Spuren von Indoxylderivaten. Uebergiesst man 1 g gepulverten Acetdiäthylester mit 10 ccm 20-procentiger Kalilauge, so enthält die Lösung nach 2-stündigem Stehen im verschlossenen Gefäss ein Indoxylderivat. Die Menge desselben ist jedoch so klein, dass es beim Einblasen von Luft in die alkalische Lösung meist ohne sichtbare Indigobildung zerstört wird. Zum Nachweis der Spuren von Indoxylderivaten neben Phenylglycincarbonsäure, ihren Acylderivaten und Estern verwenden wir concentrirte Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt wird, um die oxydirenden Eigenschaften der Schwefelsäure zu vermindern²⁾.

Man verdünnt reine concentrirte Schwefelsäure (etwa 93-procentig) mit dem gleichen Volumen Wasser und erhält so eine etwa 60-procentige Schwefelsäure. 1 Gewichtstheil der zu prüfenden Substanz wird mit 80–100 Volumtheilen 60-procentiger Schwefelsäure übergossen und 30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Spuren von Indoxylderivaten erkennt man an einer violetten oder rein blauen Färbung der heissen Lösung³⁾.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf essigsäures Natrium, vergl. Fittig, diese Berichte 30, 2145 [1897].

²⁾ Beim Erhitzen von Indoxylsäureäthylester mit 94–98-procentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbade beträgt der Verlust an Indigo etwa 45 pCt., bei Indoxylsäure etwa 20 pCt. der Theorie (Wangerin, Diss., Halle 1902). Baeyer giebt an, dass der Indoxylsäureester beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade quantitativ in Indigosulfosäuren übergeht: diese Berichte 14, 1742 [1881].

³⁾ Anthranilsäuremalonester (Vorländer u. Köttnitz, diese Berichte 33, 2466 [1900]) verhält sich gegen 94–100-procentige Schwefelsäure ähnlich wie ein Indoxylderivat, giebt jedoch mit 60–75-procentiger Schwefelsäure keinen Indigo.

Mit Hilfe dieser Indoxylprobe wurde in der erhaltenen alkalischen Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Vermischen mit dem gleichen Volum 93-procentiger Schwefelsäure und Erhitzen im Wasserbade das Indoxylderivat leicht nachgewiesen. Der angewandte Acetdiäthylester enthielt kein Indoxylderivat. Nach längerem, 12—24-stündigem Stehen des Acetdiäthylesters mit der Kalilauge verschwindet das anfangs nachweisbare Indoxyl. Der Ester wird allmählich verseift und geht in Lösung.

4. Beim Kochen mit verdünnter wässriger Alkalilauge oder mit Barytwasser am Rückflusskühler entsteht aus den neutralen Acylestern eine Indoxyllösung, indem die Ester Condensation, Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd erleiden. Auch der Nitrosoester wird mit 20-procentiger Kalilauge leicht condensirt, während die Acylsäuren und Estersäuren sich unter den gleichen Bedingungen nicht condensiren lassen. Zur Abscheidung des Indoxyls wird die alkalische Lösung unter Leuchtgas mit Essigsäureanhydrid geschüttelt und vom ausgefallenen *O*-Acetindoxyl filtrirt oder, falls nur kleine Mengen von Indoxyl vorhanden sind, mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt *O*-Acetindoxyl, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 126—127° schmilzt und mit Salpetersäure oder Bromwasser eine charakteristische Rothfärbung zeigt ¹⁾. Die Ausbeute an Indigo betrug im Maximum, bei 1/2-stündigem Kochen des Acetdiäthylesters mit 20-procentiger Kalilauge, 17 pCt. der Theorie; aus Propionyl-diäthylester entstanden 4.9 pCt., aus Benzoyldiäthylester 3.4 pCt. Indigo. Die Concentration der Alkalilauge ist von grossem Einfluss:

Angewandt je 3.0 g Acetdiäthylester.

| | | | | | | |
|---|-----|-----|------|------|-----|-----|
| Erhalten Indigo, pCt. der Theorie | 7.4 | 7.6 | 11.6 | 16.3 | 8.1 | 4.2 |
| 30 cem Kalilauge, pCt. KOH | 40 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10, |

während die Menge der Lauge sich als bedeutungslos erwies:

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Erhalten Indigo, pCt. der Theorie | 16.3 | 17.0 | 17.0 | 16.9 |
| 20-procentige Kalilauge, cem | 30 | 60 | 120 | 240. |

Mit Barytwasser von äquivalenter Concentration ergab der Acetdiäthylester nur 2.8 pCt. der Theorie an Indigo. Durch Kochen der Acetnitrilester mit verdünnter Kalilauge erhält man sehr geringe Mengen Indigo.

¹⁾ Vorländer und Drescher, diese Berichte 34, 1857 [1901]. Auch aus der wässrigen Lösung einer bei etwa 290° bereiteten Schmelze von 30 g Anilinoessigsäure und 90 g entwässertem Kaliumhydroxyd erhielten wir durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid das charakteristische *O*-Acetindoxyl. Somit steht fest, dass bei der Indigosynthese aus Anilinoessigsäure Indoxyl sich als Zwischenproduct bildet.

Zum Vergleich wurde Indoxylsäureäthylester durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit 10-procentiger Kalilauge unter Rückfluss verseift und dann durch Oxydation der schwach alkalischen Indoxyllösung mit Luft in Indigo übergeführt, bezw. durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid in *O*-Acetindoxyl:

2.0 g Indoxylsäureester gaben 0.922 g Indigo = 72 pCt. der Theorie.
2.0 g desselben gaben 1.419 g Acetindoxyl = 83 pCt. der Theorie.

5. Beim Kochen der Acyldialkylester mit Sodalösung sind die Ausbeuten an Indoxyl bezw. Indigo sehr viel kleiner als mit Alkalilauge; 0.9 pCt. der Theorie aus Acetdiäthylester und der 60-fachen Menge doppelt normaler Sodalösung. Mit stark concentrirter oder verdünnter Sodalösung wurde gar kein Indigo erhalten.

6. Alkoholisch-wässrige Alkalilauge bei Zimmer-temperatur. Bei der Reaction mit wässriger Alkalilauge schwimmt der schwer lösliche Acylester in der Lauge, und daher ist die Condensation hauptsächlich von der Concentration und fast gar nicht von der Menge der Lauge abhängig — abgesehen von der Temperatur. Mit alkoholisch-wässriger Lauge dagegen, in der die Ester sich auflösen, sind Concentration und Menge der Lauge von wesentlichem Einfluss. Mit überschüssiger Kalilauge werden die Ester vor der Condensation verseift, mit der molekularen Menge Kaliumhydroxyd aber eher condensirt als verseift. Die einzelnen Acylester verhalten sich verschieden: Acetyl- und Propionyl-Ester verlieren den Acyl nach der Indoxylbildung, während der Benzoyl-ester sein Benzoyl fester hält. Der Nitrosylester wird von kalter und warmer alkoholhaltiger Kalilauge kaum condensirt, wahrscheinlich weil der Alkohol die Abspaltung des Nitrosyls veranlasst, bevor die Condensation erfolgt ist. Bei den anderen Acyldialkylestern nimmt die Menge des gebildeten Indoxyls mit dem Alkoholgehalt der Lauge zu; die erhaltenen Indoxylmengen sind jedoch im allgemeinen klein.

2 g Acetdiäthylester, 2.5 ccm 96-procentiger Alkohol, 20 ccm 20-procentige Kalilauge: die nach 2—6-stündigem Stehen nachweisbaren Spuren von Indoxyl verschwinden nach 1—2-tägigem Stehen. Derselbe Versuch wurde mit gleichem Resultat mit 50 g und 100 g Acetester wiederholt.

Diese und die unter 3. beschriebenen Reactionen dienten uns zur Unterscheidung der Acylester der Phenylglycincarbonsäure von den Indoxylderivaten¹⁾, welche bei ähnlicher Behandlung mit wässrig-alkoholischer Kalilauge 60—80 pCt. der theoretischen Ausbeute an Indigo liefern. Die folgenden Versuche veranschaulichen die Abhängigkeit der Indoxylbildung von dem Wassergehalt des Alkohols und der Menge des Kaliumhydroxyds.

3 g Acetdiäthylester, 8.4 g Kaliumhydroxyd (wasserfrei, entsprechend ca. 15 Mol. KOH), gelöst in 27 ccm 60-procentigem Alkohol. Nach zwei-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 556 [1900].

stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und bei Zimmertemperatur abgedunstet. Sehr geringe Mengen von Indoxylderivaten, anscheinend Indoxylsäureester, nachweisbar.

3 g Ester, 15 ccm absolut-alkoholische Kalilauge (enthaltend 1.7 g, 3 Mol. KOH), 12 ccm 60-procentiger Alkohol. Nach 2-stündigem Stehen mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt, mit Essigsäure versetzt und abgedunstet; geringe Mengen von Indoxylderivaten nachweisbar.

3 g Ester, 15 ccm derselben absolut-alkoholischen Kalilauge (3 Mol. KOH), 12 ccm 80-procentiger Alkohol; nach 2-stündigem Stehen 0.03 g Indoxyl-derivat abgeschieden. Auch die Lösung enthält Indoxyl-derivate.

3 g Ester, 15 ccm derselben absolut-alkoholischen Kalilauge (3 Mol. KOH), 12 ccm 90-procentiger Alkohol. Die Menge an gebildetem Indoxyl-derivat nimmt im Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen zu; abgeschieden 0.05 g.

3 g Ester, 5 ccm derselben absolut-alkoholischen Kalilauge (entsprechend 1 Mol. KOH), 12 ccm 60-procentiger Alkohol; abgeschieden 0.11 g *N*-Acetindoxylsäureäthylester; mit Eisenchlorid Grünfärbung ohne Niederschlag.

3.5 g Benzoyldiäthylester, 15 ccm absolut-alkoholische Kalilauge (1.7 g, 3 Mol. KOH), 12 ccm 60-procentiger Alkohol; nach Weiterverarbeitung wie oben wurde *N*-Benzoylindoxylsäureester abgeschieden.

7. Kochende alkoholisch-wässrige Alkalilauge.

Zur Condensation wurden 3 g Acetdiäthylester mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd (ca. 11 Mol.) in 30 ccm 60-procentigem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. In Rücksicht auf die ähnlichen Versuche mit wässriger Alkalilauge (vergl. 4) verzichteten wir auf eine quantitative Bestimmung des in reichlicher Menge gebildeten Indoxyls.

8. Absolut-alkoholische Alkalilauge oder Natriumalkoholat-Lösung bei Zimmertemperatur. Während man aus den Versuchen mit wässriger Alkalilauge, Barytwasser und Sodalösung schliessen könnte, dass die »Stärke« der Basen von Einfluss auf die Indoxylbildung ist, muss man aus den Versuchen mit alkoholischer Lauge das Gegentheil folgern. Je schwächer das Alkalihydroxyd mit abnehmendem Wassergehalt des Alkohols wird, je weniger es verseifend wirkt, um so günstiger ist es für die Indoxylbildung. Absolut-alkoholische Alkalilauge gleicht in der Wirkung als Condensationsmittel am meisten dem Natriumalkoholat. Aus Acetdiäthylester bildet sich nach kurzem Stehen mit der molekularen Menge Alkali *N*-Acetindoxylsäureäthylester, dann nach längerem Stehen oder mit überschüssigem Alkali Indoxylsäureester unter Abspaltung des Acetyls¹⁾. Auch der Nitrosophenylglycincarbonsäureester wird mit Natriumalkoholat-Lösung unter Abspaltung des Nitrosyls in Indoxylsäureester verwandelt. Der Benzoyldiäthylester verliert dagegen das Benzoyl nicht so leicht und wird selbst mit überschüssigem Alkali zu

¹⁾ Weissbrenner, loc. cit. u. Diss. Halle 1900.

N-Benzoylindoxyssäureäthylester condensirt. Ohne Erfolg blieben Versuche mit Anthranilsäureesteracetonitril¹⁾ und mit dessen Acetylderivaten.

Darstellung von *N*-Acetindoxyssäureäthylester.

Man löst 1.2 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol und vermischt diese Lösung bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 12 g Acetphenylglycincarbonsäurediäthylester in 80 ccm absolutem Alkohol. Nach 20 bis 25 Minuten verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, säuert mit verdünnter Essigsäure an und lässt den Alkohol abdunsten; 6.8 g Acetindoxyssäureester scheiden sich aus. Der Ester wird aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt; Nadeln, Schmp. 114—115°; leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger löslich in kaltem Aether, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

$C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 63.04, 63.05, » 5.80, 5.52.

Acetyl. Ber. 17.4. Gef. 16.5.
Mol.-Gewicht. » 247. » 239.

Darstellung von *N*-Benzoylindoxyssäureäthylester.

Nach dem Vermischen einer Lösung von 3.5 g Benzoylphenylglycincarbonsäureäthylester in 15 ccm absolutem Alkohol mit einer Natriumalkoholat-Lösung aus 0.7 g Natrium und 25 ccm absolutem Alkohol entsteht ein gallertartiger, gelber Salzbrei. Nach 12-stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Der als zähflüssiges Oel ausfallende Benzoylindoxyssäureester erstarrt beim Abdunsten seiner ätherischen Lösung krystallinisch. Ausbeute 2.5 g. Nach dem Entfärben der ätherischen Lösung mit Kohle und wiederholtem Umkrystallisiren: Schmp. 84—86°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, wenig löslich in Wasser und Petroläther. Beim Kochen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entsteht Benzoössäureester.

Der Versuch, auf diesem Wege einen *N*-Nitrosoindoxyssäureester darzustellen, scheiterte bisher; aus Nitrosophenylglycincarbonsäurediäthylester und Natriumalkoholat-Lösung entstand nach 1-stündigem Stehen Indoxyssäureäthylester; Schmp. 115°. (Ber. N 6.83. Gef. N 6.96.) Schmelzpunkt des Oxydationsproductes mit Eisenchlorid 184°²⁾.

Die *N*-Acyloxyssäureester sind in kalter Alkalilauge löslich, in Sodalösung schwer löslich, isomer mit den durch directe Acylierung des Indoxyssäureesters erhaltenen, in Alkalilauge unlöslichen

¹⁾ Farbwerk Mühlheim, D. R. P. 117924; Chem. Centr. 1901, I, 486, 978 u. 1126. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 129562; Chem. Centr. 1902, I, 791 u. 838. Erdmann u. Kohner, Journ. f. pract. Chem. [2], 63, 392 [1901]. Darstellung aus Chloracetonitril und Anthranilsäure: C. Koettnitz, Diss. Halle, 1901.

²⁾ Der von Baeyer (diese Berichte 15, 775 [1882]) genannte Indoxanthylsäureester.

O-Acylindoxylsäureestern¹⁾. Von den nicht acylierten Indoxylsäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Essigsäureanhydrid. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Indoxylsäureester zunächst eine grüne Färbung, dann nach einigen Augenblicken ein in Nadeln krystallisirendes Oxydationsproduct²⁾ unter Entfärbung der Lösung; *N*-Acylindoxylsäureester geben dagegen mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, sondern eine beständige grüne Lösung, welche auch mit überschüssigem Eisenchlorid nicht verschwindet; *O*-Acylindoxylsäureester reagiren überhaupt nicht mit Eisenchlorid. Durch Schütteln der alkalischen Indoxylsäureester-Lösung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Niederschlag der höher schmelzenden *O*-Acetindoxylsäureester; aus *N*-Acetindoxylsäureester erhält man dagegen den niedriger schmelzenden Diacetindoxylsäureester; Aethylester, Schmp. 82°, Nadeln aus Alkohol¹⁾.

Condensationsversuche mit Acetphenylglycincarbonsäure-diäthylester.

3 g Acetdiäthylester, 6 ccm absolut alkoholische Kalilauge (0.56 g, 1 Mol. KOH), 12 ccm absoluter Alkohol; klare Lösung nach 2-stündigem Stehen mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und abgedunstet; abgeschieden 1.15 g *N*-Acetindoxylsäureester; Schmp. 115°.

3.2 g Acetdiäthylester, 5 ccm absolut alkoholische Natronlauge (0.45 g, 1 Mol. NaOH), 13 ccm absoluter Alkohol, nach 2 Stunden aufgearbeitet wie oben; erhalten 0.76 g *N*-Acetindoxylsäureester.

3.2 g Ester, 15 ccm derselben absolut alkoholischen Natronlauge (3 Mol. NaOH), 13 ccm absoluter Alkohol; nach 2 Stunden gallertartige Salzmasse ausgeschieden; aufgearbeitet wie oben; erhalten 0.2 g nicht acylierten Indoxylsäureäthylester.

Beim nicht acylierten Phenylglycincarbonsäurediäthylester blieben Condensationsversuche mit absolut alkoholischer Alkalilauge vollkommen resultatlos, und auch mit Natriumalkohollösung erhält man nur Spuren von Indoxylsäureester, wenn der absolute Alkohol sorgfältig entwässert ist; sonst bildet sich unter Verseifung das Natriumsalz des aromatischen Monoäthylesters der Phenylglycincarbonsäure (Schmp. etwa 182°).

Eine Lösung von 2.5 g Phenylglycincarbonsäurediäthylester und 0.23 g Natrium in 25 ccm wasserfreiem Alkohol wurde von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure auf Indoxylderivate geprüft (vergl. 3). Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei Zimmertemperatur sind äusserst geringe Mengen von Indoxylderivaten nachweisbar, ebenso nach ein und mehreren Stunden. Nach 12—24-stündigem Stehen ist das Indoxyl jedoch verschwunden. Die Lösung enthält dann noch unveränderten Diäthylester und Natriumäthylat, denn sie ergiebt beim Aufkochen Indoxylsäureester.

¹⁾ Vergl. Vorländer und Teller, diese Berichte 34, 1854 [1901].

²⁾ Siehe Note 2 auf S. 1692.

9. Kochende absolut alkoholische Natriumalkoholatlösung wirkt um so günstiger, je concentrirter sie ist. Die Ausbeuten an Indoxylsäureester werden grösser, wenn man den zu condensirenden Phenylglycincarbonensäureester in fester Form statt in alkoholischer Lösung zu der Alkoholatlösung hinzugefügt.

Darstellung von Indoxylsäureester.

Man giebt 20 g gepulverten und getrockneten Phenylglycincarbonensäurediäthylester zu einer Alkoholatlösung aus 1.85 g Natrium und 30 ccm frisch entwässertem Alkohol. Der Ester geht beim Erhitzen im kochenden Wasserbade anfangs in Lösung, dann scheidet sich nach wenigen Minuten das Natriumsalz des Indoxylsäureesters aus. Man erhitzt 20–25 Minuten, löst die Salzmasse in 300 ccm kaltem Wasser auf, filtrirt von wenig ungelöstem Ester ab und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure oder Kohlensäure; erhalten 10.5–11.0 g ausgewaschenen und im Exsiccator getrockneten Indoxylsäureäthylester (64–67 pCt. der Theorie). Aus dem schwach sauren Filtrat wurden nach dem Abdunsten des Alkohols 1.5 g indoxylhaltiger Phenylglycincarbonensäuremonoäthylester (Schmp. umkrystallisirt 181–183°) mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

Wir halten diese Vorschrift zur Darstellung von Indoxylsäureester für einfacher und empfehlenswerther als die früher gegebene¹⁾. Acylphenylglycincarbonensäureester lassen sich in ähnlicher Weise condensiren; der aus Acetdiäthylester dargestellte Indoxylsäureester ist reiner und schwächer gefärbt, als der aus dem nicht acetylrten Ester.

10. Natriumalkoholat in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel. Eine weitere Steigerung der condensirenden Wirkung des Alkalis erzielt man durch Anwendung indifferenten Lösungsmittel. Phenylglycincarbonensäurediäthylester, der sich mit absoluter alkoholischer Natriumalkoholatlösung bei Zimmertemperatur kaum condensiren liess (vergl. 8), geht bei Gegenwart von Benzol oder Aether mit Natriumalkoholat leicht in Indoxylsäureester über, wenn auch bei Zimmertemperatur nicht in dem Maasse, wie in der Wärme. Die grossen Differenzen, welche die acylirten und nicht acylirten Ester bei der Condensation mit Alkalien aufweisen, gleichen sich allmählich aus, wenn Wasser durch Alkohol, Alkohol durch indifferente Lösungsmittel und ätzendes Alkali durch Alkoholat ersetzt werden.

Die Acylester ergeben je nach der Art der Acyle und den Reactionsbedingungen Indoxylsäureester oder Acylindoxylsäureester (vergl. 8). Der Nitrosoester wird unter Abspaltung des Nitrosyls zu Indoxylsäureester condensirt. Dagegen hatten die Versuche mit Acetnitrilsäureester bisher keinen Erfolg.

¹⁾ Vorländer und von Schilling, Ann. d. Chem. 301, 350 [1898].

Bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten der Ester gegen metallisches Natrium. Kocht man die Benzollösung der Ester mit Natriumdraht und wenig wasserfreiem Alkohol, so schreitet die Reaction beim Benzoyldiäthylester und beim nicht acyilirten Phenylglycincarbonensäureester rasch fort. Der Acetdiäthylester dagegen bleibt nach stundenlangem Kochen grösstentheils unverändert.

Diese Unterschiede sind vielleicht auf die verschiedene Löslichkeit der Reactionsproducte oder auf die Art ihrer Ausscheidung zurückzuführen, indem das Natrium von den entstandenen Salzen umhüllt und damit der weiteren Wirkung entzogen wird.

Versuche mit Phenylglycincarbonensäurediäthylester.

Zu 13 ccm trockenem Benzol wurden 0.5 g Natriumdraht und 2 g über Kaliumcarbonat entwässertem Alkohol gegeben. Nach 1—2-stündigem Kochen ist das Metall zergangen, und das Alkoholat scheidet sich beim Erkalten als Brei ab. Zu dem völlig erkalteten Alkoholat giebt man eine Lösung von 4 g trockenem Phenylglycincarbonensäurediäthylester in 12 ccm Benzol und lässt die Mischung etwa 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann schüttelt man mit 60 ccm Wasser portionenweise aus, fügt etwas Aether hinzu, um die wässrige Schicht besser trennen zu können, und fällt den entstandenen Indoxylsäureester aus der wässrigen Lösung mit Kohlendioxyd aus; erhalten 1.2 g ausgewaschenen und im Exsiccator getrockneten Indoxylsäureäthylester, 33 pCt. der Theorie.

Kocht man die Mischung von Benzol, Alkoholat und Phenylglycincarbonensäurediäthylester $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss, so entsteht eine braune Lösung, aus welcher 43 pCt. der Theorie an Indoxylsäureester erhalten wurden.

Etwas besser sind die Ausbeuten, wenn der Phenylglycincarbonensäurediäthylester statt mit fertigem Alkoholat mit Natriumdraht und wenigen Tropfen wasserfreiem Alkohols (2 Tropfen auf 0.5 g Natrium) in kochender Benzollösung condensirt wird. Nach 15—20 Minuten beginnt die Reaction lebhaft zu werden, und nach 30 Minuten hat sich ein gelblicher Salzbrei abgeschieden. Nach 1-stündigem Kochen wurde der Indoxylsäureester aus dem erkalteten Gemisch wie oben isolirt; Ausbeute 55 pCt. der Theorie.

Versuche mit Acetphenylglycincarbonensäurediäthylester.

Zu 13 ccm trockenem Benzol wurden 0.5 g Natriumdraht und 1 ccm wasserfreier Alkohol gegeben und das Gemisch im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis das metallische Natrium verschwunden war. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 4.7 g Acetdiäthylester in 12 ccm trockenem Benzol und lässt die Mischung 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man schüttelt den abgeschiedenen gelblichen Salzbrei und das Benzol im Scheidetrichter mit 80 ccm Wasser und 40 ccm Aether, und fällt aus der klaren wässrigen Lösung den Indoxylsäureester mit Kohlendioxyd aus; erhalten 2.5 g.

Kocht man den Acetdiäthylester (4.7 g) mit 25 ccm Benzol, 0.5 g Natriumdraht und 2 Tropfen absolutem Alkohol 1—2 Stunden unter Rückfluss, so bleibt der grösste Theil des Natriums und des Acetdiäthylesters unverändert.

Der Acetdiäthylester lässt sich aus der Benzolschicht zurückgewinnen, und der entstandene *N*-Acetindoxylsäureäthylester durch Ausschütteln des Benzols mit Wasser nach Entfernen des unveränderten Natriums abscheiden. Die Ausbeute an Acetindoxylsäureäthylester betrug nur 0.2–0.3 g. Durch längeres, 4-stündiges Kochen wurde die Ausbeute wenig erhöht, 0.36 g.

Versuche mit Benzoylphenylglycincarbonsäurediäthylester.

Zu einer aus 0.5 g Natriumdraht, 1 ccm wasserfreiem Alkohol und 13 ccm Benzol bereiteten Alkoholatlösung wurde unter Abkühlung eine Lösung von 5.6 g Benzoyldiäthylester gegeben und das Gemisch etwa 15 Stdn. sich selbst überlassen. Bereits nach 2-stündigem Stehen hat sich ein orangefarbenes Salz gebildet, und nach weiterem Stehen ist die Masse zu einem dicken gelbbraunen Brei erstarrt. Dieser wurde mit 80 ccm Wasser und 50 ccm Aether durchgeschüttelt und wie oben auf *N*-Benzoylindoxylsäureäthylester verarbeitet, welcher beim Einleiten von Kohlendioxyd als zähflüssiges Öl ausfällt; er erstarrt nach dem Aufnehmen in Aether, Abdunsten und mehrtägigem Stehen im Exsiccator (vergl. 8).

Kocht man die Benzollösung des Benzoyldiäthylesters mit Natriumdraht (auf 0.5 g Natrium 2 Tropfen Alkohol) unter Rückfluss, so wird die Reaction nach 25–30 Minuten lebhafter, und nach $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden ist sämtliches Natrium unter Abscheidung des gelbbraunen Salzes zergangen. Der entstandene *N*-Benzoylindoxylsäureester wurde in der oben beschriebenen Weise isolirt.

Versuche mit Nitrosophenylglycincarbonsäureester.

Eine Alkoholatmischung aus 0.2 g Natrium, 1 ccm wasserfreiem Alkohol und 15 ccm trockenem Benzol blieb mit 2.8 g Nitrosodiäthylester etwa 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt, die wässrige Lösung gesondert mit Kohlendioxyd gesättigt. Erhalten 0.5 g Indoxylsäureäthylester; das Filtrat enthielt Nitrit.

Versuche mit Acetnitrilsäuremethylester.

Alkoholat aus 0.2 g Natrium, 0.7 ccm abs. Alkohol, 20 ccm Benzol kam mit 2.5 g Acetester bei Zimmertemperatur zur Reaction. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Mischung in der üblichen Weise aufgearbeitet; beim Ausfällen mit Kohlendioxyd entstand ein Niederschlag (0.7 g). Das Product schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser-Alkohol sehr unscharf bei 165° , färbt sich dabei dunkelbraun. Es zeigte keine Indoxylsäurereaction mit Schwefelsäure oder Eisenchlorid. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht unter Ammoniakentwicklung Indoxyl. Es hat demnach die Eigenschaften eines Phenylglycinderivats und nicht die des gesuchten Indoxylsäurenitrils. Die Versuche zur Auffindung dieser Verbindung werden gelegentlich fortgesetzt.

III. Condensationsmittel, deren Wirkung hauptsächlich durch Acylierung und wenig oder garnicht durch Esterificirung der Phenylglycincarbonsäure gesteigert wird.

11. Durch Erhitzen mit wasserfreier, 99–100-procentiger Schwefelsäure oder mit rauchender, anhydridhalti-

ger Schwefelsäure im Wasserbade entstehen blaue oder violette Lösungen von Indigosulfosäuren aus folgenden Derivaten der Phenylglycincarbonsäure:

Acetphenylglycincarbonsäure, Acetdimethylester, Acetdiäthylester, aliph. und arom. Acetmonoäthylester, Propionyläthylester.

Keine oder kaum nachweisbare Spuren von Indigosulfosäuren geben dagegen:

Phenylglycincarbonsäure und Ester, Amide, Anilide, Benzoylphenylglycincarbonsäure und Ester, Benzosulfurylsäure, Nitrososäure und Ester, Aethoxycarbonyldiäthylester, Formyläthylester, Anthranilsäureacetonitril und Ester, Acetantranilsäureesteracetonitril.

In dieser Gegenüberstellung ist vor allen Dingen der grosse Unterschied zwischen Acetylderivaten und nicht acetylierten Derivaten der Phenylglycin-*o*-carbonylsäure auffallend. Wasserfreie oder rauchende Schwefelsäure kann man als Reagens auf Acetyl- bzw. Propionyl-Phenylglycincarbonylsäure ansehen und zur Unterscheidung derselben von anderen Verbindungen der Phenylglycincarbonylsäure benutzen, nachdem man sich mittels der empfindlichen, unter 3 beschriebenen Indoxylprobe überzeugt hat, dass die Blaufärbung nicht von bereits vorhandenen Indoxylderivaten herührt.

Man erwärmt z. B. 0.1 g Substanz mit 4 ccm 5–10-procentiger rauchender Schwefelsäure im kochenden Wasserbade. Acetphenylglycincarbonylsäure giebt anfangs eine farblose oder schwach gelbliche Lösung, welche vorübergehend grün und nach 1–2 Minuten dunkelblauviolett wird. Die Färbung tritt um so rascher auf, je stärker rauchend und je grösser die Menge der Schwefelsäure ist. Mit 99.5–100-procentiger Schwefelsäure muss man 5–20 Minuten erhitzen und beim Ausgiessen aus der Flasche darauf achten, dass die Säure nicht durch wasserreichere, am Stopfen sitzende Schwefelsäure verdünnt wird; denn mit 99- und weniger procentiger Schwefelsäure entsteht überhaupt keine Färbung, selbst wenn man längere Zeit erhitzt oder einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet¹⁾. Mit 99.1–99.3-procentiger Säure (100–200-fache Menge der Acetylsäure) erhielten wir schwach röthliche oder rothviolette Lösungen, bei denen die Indigofärbung erst nach dem Verdünnen mit Wasser deutlich zu beobachten war.

Für das Gelingen der Reaction ist es gleichgültig, ob die Acetsäure als solche, als Estersäure oder als neutraler Ester vorliegt. Die Condensation der Acetphenylglycincarbonylsäure mit rauchender Schwefelsäure wird, wie die folgenden Zahlen zeigen, durch Esterificirung kaum beeinflusst.

¹⁾ vergl. Ann. d. Chem. 310, 377 [1900].

Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen mit 40 g 11-procentiger rauchender Schwefelsäure gaben je 1 g

| | Indigo ¹⁾ pCt. der Theorie |
|---|--|
| Acetphenylglycin- <i>o</i> -carbonsäure | 49.7 |
| Acetdiäthylester | 45.0 |
| arom. Acetmonoäthylester | 42.3 |
| aliph. Acetmonoäthylester | 40.5 |

Die mit den Estern erhaltenen Werthe bleiben hinter den Resultaten, welche die Säure liefert, nur wenig zurück.

Merkwürdig ist, dass im Gegensatz zu den Acetyl- und Propionyl-Derivaten die Benzoyl-, Formyl-, Aethoxycarbonyl- und Benzosulfuryl-Verbindungen der Phenylglycincarbonsäure beim Erhitzen mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure keine blauen Lösungen von Indigosulfosäuren liefern, sondern gelbe oder orange Lösungen, die auch nach dem Ringiessen in Eiswasser nicht blau werden; aus Benzoylphenylglycincarbonsäure bildet sich nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und nach dem Verdünnen mit Wasser eine stark grün fluorescirende Lösung und ein gelber flockiger Niederschlag.

Anfangs glaubten wir, dass in diesen Lösungen ein noch unzersetztes Acylindoxyl enthalten sei, und versuchten vergeblich, daraus durch Erhitzen mit überschüssiger Sodalösung oder Kalilauge und durch folgende Oxydation blaue Lösungen von Indigosulfosäuren zu erhalten. Dann war zu berücksichtigen, dass Nitrosyl und Benzosulfuryl ähnlich wie bei früheren Versuchen (vergl. 1 und 2) zu Complicationen Anlass geben könnten. Für Nitrosyl muss dies auch zugestanden werden wegen der Bildung von salpetriger Säure. Doch bleibt dann noch das abweichende Verhalten der Formyl-, Benzoyl- und Aethoxycarbonyl-Verbindungen umso mehr unverständlich, als nachweislich die Indigobildung aus Acetphenylglycincarbonsäure und 8—15-procentiger rauchender Schwefelsäure durch Zusatz von Ameisensäure und Benzoësäure (molekulare bis 10-fache Menge der Acetsäure) nicht verhindert wird; nur eine Verzögerung der Reaction wurde beobachtet, die in Folge der Bildung von Wasser aus Ameisensäure bezw. Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid zu erwarten war.

Die Verhältnisse, welche bei der Indoxylcondensation der verschiedenen Säurederivate der Phenylglycincarbonsäure bestehen, sind anscheinend dieselben, welche bei der Zersetzung der verschiedenen Säurechloride mit Wasser beobachtet werden: Acetylchlorid und Propionylchlorid lassen sich durch Wasser bekanntlich leicht zerlegen, während Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester und Benzosulfurylchlorid von Wasser schwerer angegriffen werden.

¹⁾ Ueber Titration des Indigos mit Hydrosulfidlösung vergl. A. Wangerin, Diss. 1902.