

277. D. Vorländer und E. Mumme: Ueber *N*-Alkylderivate der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a/S.

(Eingegangen am 24. April 1902.)

Um den Einfluss der Radicale auf die Indoxylingbildung aus Derivaten der Phenylglycin-*o*-carbonsäure weiter zu verfolgen, mussten wir neben den acylirten auch die alkylirten Derivate der Säure kennen lernen. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung von phenylglycincarbonsaurem Natrium mit Jodmethyl, Jodäthyl, Bromäthyl und Benzylchlorid wurden die *N*-Alkylderivate der Säure gewonnen. Aus der wässrigen Lösung der Salze krystallisiren Methyl- und Aethyl-Säure allmählich aus, wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt und mit einigen ccm Aether durchrührt. Die benzylirte Säure fällt sofort aus, theils harzig, theils krystallinisch. Die Säuren wurden aus Wasser oder alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt; büschelförmige Nadeln oder Blättchen.

N-Methylphenylglycin-*o*-carbonsäure schmilzt bei etwa 189° unter Zersetzung.

$C_{10}H_{11}O_4N$. Ber. C 57.4, H 5.3.

Gef. » 67.3, » 5.8.

N-Aethylphenylglycincarbonsäure schmilzt bei 184—186° (Zersetzung).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. C 59.2, H 5.8, äquiv. Gew. 111.5.

Gef. » 59.3, » 6.4, » » 112.

N-Benzylphenylglycincarbonsäure schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67.4, H 5.3, N 4.9, Aequiv.-Gew. 142.5.

Gef. » 57.4, » 5.7, » 5.0, » » 145.

Methyl- und Aethyl-Säure sind isomer mit den früher beschriebenen Methyl- und Aethyl-Estersäuren der Phenylglycincarbonsäure¹⁾. Um die Constitution der *N*-Alkylderivate sicher zu stellen, haben wir Aethyl- und Benzyl-Phenylglycincarbonsäure auch auf anderem Wege, aus Aethyl- bzw. Benzyl-Anthranilsäure und Chloressigsäure dargestellt.

N-Aethylphenylglycincarbonsäure:

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.3, Aequiv.-Gew. 111.5.

Gef. » 6.4, » » 111.

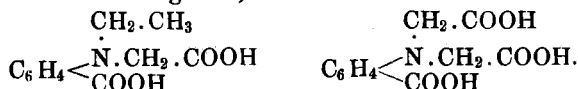
N-Benzylphenylglycincarbonsäure:

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67.4, H 5.3, N 4.9.

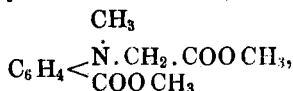
Gef. » 67.2, » 5.9, » 4.9.

¹⁾ Vorländer u. von Schilling, diese Berichte 33, 553 [1900]; E. Mumme, Diss., Halle 1901.

Die alkylirten Säuren haben stärker basischen Charakter als Phenylglycincarbonsäure. Sie lassen sich nicht in wässriger Lösung, wohl aber in alkoholischer Lösung als zweibasische Säuren titrieren; sie zeigen keine Eisenchloridreaction und sind gegen alkalische Permanganatlösung unbeständig. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade beobachtet man keine charakteristischen Färbungen. In ihrem Gesamtverhalten stehen sie der Anildiessig-*o*-carbonsäure¹⁾ (Anthranilodiessigsäure) nahe:



Durch Esterificirung mit Alkohol und Schwefelsäure erhält man aus den alkylirten Säuren die neutralen Ester, meist ölige oder niedrig schmelzende Substanzen; der Dimethylester der Benzylphenylglycincarbonsäure schmilzt bei 82–83°. Der Dimethylester der *N*-Methyl-phenylglycincarbonsäure,

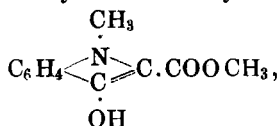


wurde auch durch Schütteln alkalischer Lösungen von Phenylglycincarbonsäure (bezw. deren Methylestern) oder von *N*-Methylphenylglycincarbonsäure mit überschüssigem Dimethylsulfat dargestellt. Der Dimethylester scheidet sich als ein in verdünnter Salzsäure lösliches Oel ab, das bis jetzt nicht erstarrt ist.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 60.8, H 6.4, N 5.9.

Gef. » 60.8, » 6.8, » 6.5.

In Berührung mit kohlenurem oder ätzendem Alkali gehen die neutralen Ester der alkylirten Phenylglycincarbonsäure ausserordentlich leicht in Indoxylderivate über, eine Eigenschaft, welche bei den alkylirten wie bei den acylirten Estern zu beobachten ist, aber den Estern der Phenylglycincarbonsäure selbst fehlt. Schüttelt man den in alkoholhaltigem Wasser suspendirten Methylester der Methylphenylglycincarbonsäure mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, so geht er nach wenigen Minuten in Lösung und ist theilweise verseift, theilweise in *N*-Methylindoxylsäuremethylester verwandelt,



welcher beim Ansäuern mit Essigsäure oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in weissen Nadeln auskrystallisirt. Der so erhaltene

¹⁾ Vorländer u. Mumme, diese Berichte 33, 3182 [1900]; Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R.-P. 128955; Chem. Centralblatt 1902, I, 690.

Niederschlag besteht indessen aus einer Mischung von Methylindoxylsäureestern (Schmelzpunkt unscharf zwischen 90° und 150°). Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Methylalkohol wurden aus der Mischung zwei Ester erhalten; der eine ist in kaltem Methylalkohol schwerer löslich und schmilzt bei 144—146°.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.4, H 5.4, N 6.8.

Gef. » 64.7, » 5.8, » 6.8.

Der andere ist leicht löslich in Methylalkohol und schmilzt bei etwa 88°. Abgesehen von solchen Unterschieden, haben beide Ester die gleichen Eigenschaften: ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt ohne Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags¹⁾ (Unterschied von Indoxylsäureester und dessen Acylderivaten); sie sind in Alkalilauge leicht löslich, weniger in Sodalösung und verdünnter Salzsäure. Durch Erhitzen mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure bilden sich orange Lösungen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht anfangs eine schmutzig grüne, dann eine blaue Lösung, beim Verdünnen mit Wasser eine rein grüne Lösung (*N*-Alkyliindigo).

N-Alkyliindoxyl- bzw. Indigo-Derivate erhält man aus den Alkylphenylglycincarbonsäuren auch mit Hilfe der allgemein anwendbaren Condensationsmittel, Aetzalkali oder Essigsäureanhydrid-Natriumacetat. *N*-Alkyl-*O*-Acetyliindoxyle und *N*-Alkyliindoxyle hat Hr. M. Popp dargestellt und wird darüber später berichten. Da die am Stickstoff alkylirten Indigoderivate keine technische Bedeutung haben, so ist eine Collision unserer Arbeiten mit Patentschriften nicht zu erwarten, und wir hoffen die vorstehenden Untersuchungen ungestört fortsetzen zu können.

278. D. Vorländer und B. Drescher: Das krystallisirte Indoxyl.

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

(Eingegangen am 24. April 1902.)

Das Indoxyl wird seit seiner Entdeckung durch Baumann und Tiemann (1879) und seit der von Baeyer ausgeführten Synthese aus *o*-Nitrophenylpropionsäure (1881) als ein in Wasser lösliches, unbeständiges und leicht verharzendes Oel beschrieben, welches nicht analysirt werden konnte. Wir waren daher überrascht, dass das bräunliche Oel, welches wir durch Kohlendioxyd aus einer alkalischen Indoxyllösung ausgefällt hatten, schon bei Zimmertemperatur zu halb-festen, theilweise krystallinischen Klumpen erstarrte. Dann erhielten

¹⁾ vergl. die vorhergehende Abhandlung.