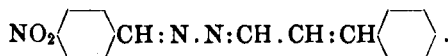


tafelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 88°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Wasser.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 58.53, H 5.37, N 20.48.

Gef. » 58.66, » 5.65, » 20.36.

p-Nitrobenzal-zimmtaldazin,



Wird beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzalhydrazin mit Zimmtaldehyd als gelbes Pulver gefällt, das man aus Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 169°. *p*-Nitrobenzal-zimmtaldazin ist löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.08.

398. D. Vorländer und C. Koettwitz:

Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester.

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

(Eingegangen am 11. August.)

In der Heumann'schen Indigosynthese aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure übernimmt das Alkali als Condensationsmittel die Rolle des Natriumalkoholats bei Synthesen von β -Ketonsäureestern und β -Diketonen. Die Condensation mit Alkali gelingt nur bei Derivaten der Anthranilsäure, welche ein CH_2 enthalten ¹⁾,



oder welche in solche CH_2 -Derivate übergehen können.

Anders verhält sich concentrirte Schwefelsäure; sie ist nicht im Stande, die Wasserabspaltung aus dem Methylen zu vermitteln, selbst wenn dasselbe von ungesättigten, reactiven Gruppen umgeben ist, wie in Acylphenylglycincarbonsäuren ²⁾.

Wir haben nun beobachtet, dass concentrirte Schwefelsäure im Gegensatz zu den alkalischen Condensationsmitteln die Wasserabspaltung aus einer Methingruppe erleichtert:

¹⁾ Vergl. die vergeblichen Versuche von Henze, Anthranilsäurephenyl-essigsäure mit Aetzkali zu condensiren. Diese Berichte 32, 3059.

²⁾ Vorländer und Weissbrenner, diese Berichte 33, 556.

Anthranilsäuremalonester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOR})_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$,

und einige andere ähnliche Verbindungen verwandeln sich beim Erwärmen mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in Indigosulfosäuren.

Um den Diäthylester der dreibasischen Säure darzustellen, erhitzt man 28 g Anthranilsäure, 24 g Monobrommalonsäurediäthylester und 200 ccm Wasser am Rückflusskühler etwa $\frac{3}{4}$ Stunden zum gelinden Kochen. Das Reactionsproduct, welches sich beim Erkalten der Mischung in fester Form abscheidet, wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt; lange Nadeln, Schmp. 127°.

$C_{14}H_{17}NO_6$. Ber. C 56.96, H 5.76, N 4.75.

Gef. » 57.09, » 6.03, » 4.86.

Die alkoholische Lösung des Anthranilsäuremalonesters wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit der 30-fachen Menge 96-procentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbad entsteht nach 15—20 Minuten eine dunkel-blauviolette Lösung, aus welcher nach dem Verdünnen mit Wasser durch Neutralisiren und durch Auswaschen das Natriumsalz der Indigodisulfosäure gewonnen wurde. Indoxyl, bezw. Indigo bilden sich auch beim Schmelzen mit Aetzkali; dagegen nicht beim Kochen mit Alkalilauge oder Sodalösung.

Durch Verseifung des Anthranilsäuremalonesters erhielten wir eine in Wasser lösliche Säure, Schmp. ca. 185°, die sich gegen Alkalien und gegen concentrirte oder rauchende Schwefelsäure ebenso verhält wie der Diäthylester.

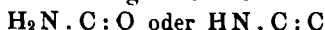
Das Einwirkungsproduct von Brommalonester auf Anthranilsäureäthylester, ein neutraler Ester, Schmp. 122—124°, liess sich nicht so leicht in Indigo verwandeln, wie die Säuren.

399. D. Vorländer und A. T. de Mouilpied:
Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessig-
ester.

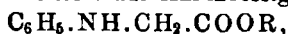
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 11. August.)

Natriumalkoholat vermittelt die Condensation von Säureestern mit Amin- und Imin-Verbindungen der Form



u. A. wie mit Methylenverbindungen $H_2C \cdot C : O$ ¹⁾. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester,



¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 456 und 49, 26.