

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.

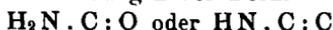
Das Einwirkungsproduct von Brommalonester auf Anthranilsäurediäthylester, ein neutraler Ester, Schmp. 122—124°, liess sich nicht so leicht in Indigo verwandeln, wie die Säuren.

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

[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.

Um die Säure $C_{16}H_{14}N_2O_2$ darzustellen, kocht man 5.8 g Natrium mit 60 ccm Benzol und wenig mehr als der berechneten Menge absoluten Alkohols, bis die Umwandlung des Metalls in Aethylat beendet ist. Man fügt dann 45 g gut getrockneten Anilinoessigester zur abgekühlten Alkoholat-Lösung, schüttelt um, lässt die Mischung 12—14 Stunden stehen und kocht $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade. Die Benzollösung, welche während der Reaction klar bleibt, wird mit Wasser im Scheidetrichter durchgeschüttelt und von der alkalischen, wässrigen Lösung getrennt, wenn nöthig nach Zusatz von wenig Aether. Aus der wässrigen, vom Aether und Benzol befreiten Flüssigkeit fällt die entstandene Verbindung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus. Das Rohproduct wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser verrieben, abgesaugt und mit wenig Alkohol und Aether gewaschen, um harzige Bestandtheile zu entfernen; erhalten 30—35 g. Die Verbindung ist nicht leicht löslich in kochendem Weingeist und lässt sich daraus unkrystallisiren. Etwas löslicher ist sie in Aceton, wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Farblose, vierseitige Blättchen aus Alkohol, Schmp. gegen 195° unter theilweiser Zersetzung nach dem Sintern von etwa 190° an.



Ber. C 72.18,

H 5.26,

N 10.53.

Gef. » 72.02, 71.90, 71.54, » 5.57, 5.29, 5.87, » 10.78, 10.85, 10.76.

Die Verbindung hat schwach saure Eigenschaften: sie löst sich in Alkalilauge und warmer Sodalösung leicht auf. Beim Uebergiessen mit 20-procentiger Kalilauge erscheint das Kaliumsalz als Oel. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend roth gefärbt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Die Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure ist anfangs farblos, beim Stehen färbt sie sich allmählich blau; die farblose Lösung wird durch Spuren von salpetriger Säure, Chromsäure u. A. intensiv blau gefärbt. Auch beim Uebergiessen mit 70—80-procentiger rauchender Schwefelsäure entsteht eine dunkel blauviolette Färbung, die beim Eingiessen in Wasser verschwindet. Diese Farbreactionen gleichen der Bülow'schen Phenylhydrazid- und der Diphenylamin-Reaction.

Gegen kochende Kalilauge ist die Verbindung sehr beständig. Beim Eintragen der mit Natriumnitritlösung vermischten alkalischen Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure scheidet sich kein Nitrosoderivat, sondern ein rothbraunes Oxydationsproduct aus.

Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin erhielten wir eine bei 224° schmelzende, in orangerothern Nadeln krystallisirende Verbindung, welche aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure $C_{16}H_{14}N_2O_2$ zusammengesetzt ist.

Dass die Säure kein Carboxalkyl enthält, wurde durch Condensation des Anilinoessigsäuremethylesters mit Natrium-methylat festgestellt. Man gewinnt die gleiche Verbindung wie aus dem Aethylester. Beim Kochen derselben mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ist in der Vorlage nicht eine Spur Jodmethyl mit alkoholischer Silbernitratlösung nachweisbar.

Benzoylderivat der Säure $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Von Bedeutung für die Constitution der Säure ist eine Monobenzoylverbindung, die beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ausfällt. Sie wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadeln; Schmelzpunkt gegen 168° .

$C_{23}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 74.59, H 4.86, N 7.56.
Gef. » 74.50, 74.69, » 5.10, 4.77, » 7.78.

Anilinoessigsäure und Homologe geben beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid kein in Alkali unlösliches Product.

400. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Amidonaphtacridinium-Verbindungen.

(Eingegangen am 7. August.)

Allgemeiner Theil.

Die bis jetzt bekannten Farbstoffe der Acridinreihe, wie Chrysanilin, Benzoflavin, Acridinorange, besitzen ohne Ausnahme nur schwach basische Eigenschaften, da ihre wässrigen Lösungen bereits durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Ammoniak unter Abscheidung der Farbbase zersetzt werden.

Wie die Amidoazine durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln in die stark basischen Amidoazoniumverbindungen übergeführt werden können, so lassen sich auch die Amidoacridine, die ja in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Azinen besitzen, auf dieselbe Weise in Amidoacridinium-Verbindungen umwandeln.

Die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Diamidoacridine ist bereits im D. R.-P. No. 79703 beschrieben, und zwar wurden aus Acridingelb und Benzoflavin je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Farbstoffe erhalten. Dieselben sind jedoch keine Amidoacridiniumderivate, sondern in den Amidogruppen mehr oder weniger stark alkylierte Diamidoacridine ¹⁾.

¹⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. A. Maric habe ich die Acridiniumverbindung aus Acridingelb dargestellt, die von den nach obigem Patente erhaltenen Farbstoffen völlig verschieden ist.
F. Ullmann.