

allseitig anerkannte Aufklärung gefunden hat. Man schreibe also  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -Truxillsäure (de Jong),  $\beta$ -Cocasäure und Neo-truxillsäure und füge nach Bedarf neue Namen mit weiteren griechischen Buchstaben hinzu.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß alle von mir mitgeteilten Versuche in Buitenzorg ausgeführt worden sind.

Von meinen in den Abhandlungen der Königl. Akademie zu Amsterdam publizierten Mitteilungen, ebenso von meiner Arbeit über die Einwirkung des Lichtes auf Cumarine<sup>1)</sup> besitze ich noch einige Separatabzüge in holländischer und auch in englischer Sprache, die ich Interessenten gern zur Verfügung stelle.

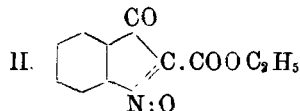
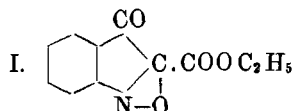
Haarlem, Kolonialmuseum.

## 55. Gustav Heller und Werner Boeßneck: Zur Kenntnis der Isatogene.

[Mittel. aus d. Labor. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

Durch eingehende experimentelle Untersuchungen hat P. Pfeiffer<sup>2)</sup> den Beweis erbracht, daß die von Baeyer<sup>3)</sup> dargestellten Isatogene, z. B. der Isatogensäure-ester, nicht die Formel I., sondern II. be-



sitzt, wie sich aus charakteristischen, von Pfeiffer gefundenen Reaktionen ergibt, welche den chinoiden Charakter der Substanzen dartun.

P. Ruggli<sup>4)</sup> hat nun beim [2-Nitro-phenyl]-isatogen<sup>5)</sup> gefunden, daß die rote Substanz durch alkoholische Salzsäure in ein hellgelbes Isomeres übergeführt wird, welches keine chinoiden Eigenschaften mehr besitzt, ein eigenes Oxim bildet und dem er die der Formel I. entsprechende Gruppierung zuweist. Das Gleiche scheint beim [Carbäthoxy-phenyl]-isatogen der Fall zu sein. (Für die neu erhaltene Verbindung ist nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung angegeben.) Bei dem am einfachsten konstituierten Isatogensäure-ester

<sup>1)</sup> Koninkl. Akad. 26, 906 [1917].

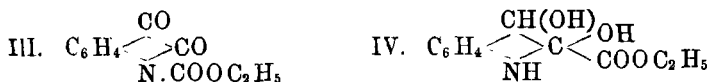
<sup>2)</sup> A. 411, 72 [1916]. <sup>3)</sup> B. 14, 1741 [1881]; 15, 50 [1882].

<sup>4)</sup> B. 52, 1 [1919].

<sup>5)</sup> Von Ruggli entsprechend der früheren Pfeifferschen Bezeichnung (B. 45, 1823 [1912]) 6-Nitrophenyl-isatogen genannt.

beschränken sich Rugglis Angaben im wesentlichen auf die Konstatierung der Bildung einer gelben Substanz mit fehlenden chinoiden Eigenschaften und eine Stickstoff-Bestimmung, die nach unserer Kontrolle nicht brauchbar ist.

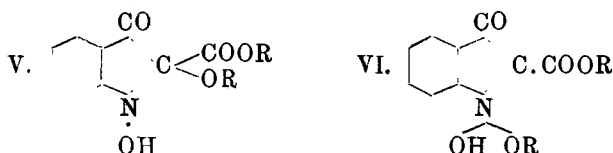
Da nun G. Heller<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, daß der Isatin-kohlensäureester III. sehr leicht in einen anderen Ester IV. übergeht, welcher



vier Wasserstoffatome mehr enthält als die Ausgangssubstanz, so schienen Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit der Rugglischen Umlagerungsreaktion berechtigt zu sein und wurden daher die Isatogensäure-ester eingehender untersucht.

Um gut reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen, wurde mit 1- und 2-proz. alkoholischer Salzsäure gearbeitet. Der Methylester ging beim Schütteln mit der 12-fachen Menge des Reagenses allmählich vollständig in Lösung, und nach Zugabe von Petroläther erfolgte Abscheidung der neuen Substanz, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 6° höher liegt, als Ruggli angegeben hat. (Beim Arbeiten nach seinen Angaben hält die Verbindung leicht etwas unveränderten Ester eingeschlossen.) Die Analysen der reinen Substanz zeigten nun, daß kein Isomeres vorlag, aber auch kein Wasserstoff-Additionsprodukt. Vielmehr wird in diesem Falle Methylalkohol addiert, und das ist auch schon beim längeren Schütteln ohne Chlorwasserstoff der Fall. Diese Auffassung wurde durch die Tatsache bestätigt, daß der Isatogensäure-äthylester mit äthylalkoholischer Salzsäure Äthylalkohol addierte, und daß durch Addition von Methylalkohol an den Äthylester und von Äthylalkohol an den Methylester zwei neue Substanzen entstanden.

Von den theoretisch möglichen Formeln für die Verbindungen V. und VI. kommt nur das Symbol V. einer *N*-Oxyverbindung in Betracht, da die Körper keinen basischen Charakter besitzen, wie er



sich in der Ammoniumformel VI. ausdrückt. Die Methylverbindung ist demnach als *N*-Oxy- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -ketodihydro-indol zu bezeichnen, sie kann natürlich keine chinoiden

<sup>1)</sup> B. 51, 424 [1918].

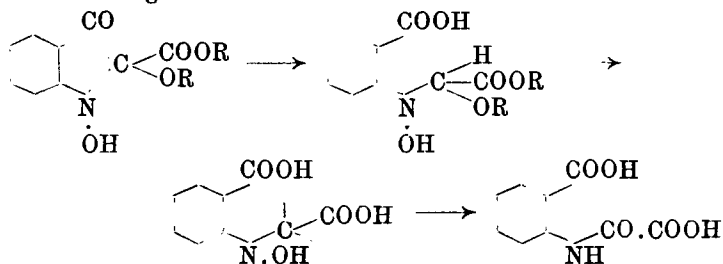
Eigenschaften besitzen; entsprechend der Formel ließ sich die Substanz in Pyridin-Lösung durch Acetyl- und Benzoylchlorid leicht in Acylverbindungen überführen. Von Zinkstaub und Eisessig wird der Körper ebenso wie Isatogensäure-methylester<sup>1)</sup> in Indoxylsäure-ester (VII.) übergeführt. Reduziert man aber bei Gegenwart von



Methylalkohol, so wird ein Polymeres erhalten von der Zusammensetzung des Indoxylsäure-esters. (Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung ließ sich die Molekulargröße nicht bestimmen; ein Isatyd-ähnlicher Körper käme noch in Betracht.) Bemerkenswerterweise konnte dieselbe Substanz gewonnen werden durch einfache Zugabe von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Indoxylsäure-methylesters<sup>2)</sup>, während der Indoxylsäure-äthylester nach Baeyer durch Eisenchlorid unter bestimmten Versuchsbedingungen zum Indoxanthin-säure-ester VIII. oxydiert wird<sup>3)</sup>.

Durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen dieser *N*-Oxyverbindungen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat bilden sich die Oxime der zugehörigen Isatogensäure-ester, indem jedesmal der addierte Alkohol wieder abgespalten wird. Ein Beweis für die Richtigkeit unserer Konstitutionsauffassung liegt auch hier wieder in der Tatsache, daß das Additionsprodukt von Äthylalkohol an den Methylester das Oxim des letzteren und das Produkt aus Methylalkohol und Isatogensäure-äthylester das Oxim des Äthylesters liefert.

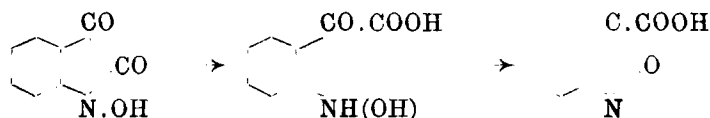
Wie die Mehrzahl der *N*-Oxykörper sind die hier beschriebenen Alkohol-Additionsprodukte unbeständig gegen Alkali. Sie werden davon, ebenso wie schon von Soda, mit tiefvioletter Farbe aufgenommen, eine Reaktion, die für die Substanzen sehr charakteristisch ist. Nach kurzer Zeit verblaßt aber die Lösung, und säuert man jetzt an, so scheidet sich eine farblose, gut krystallisierte Verbindung ab welche sich als *N*-Oxalyl-anthranilsäure erwies. Die Umformung geht offenbar in folgender Weise vorstatten:



<sup>1)</sup> B. 15, 780 [1882]; A. 301, 351 [1898].    <sup>2)</sup> vergl. A. 301, 351 [1898].

<sup>3)</sup> B. 15, 776 [1882].

Dem sei die Umlagerung des *N*-Oxy-isatins<sup>1)</sup> in alkalischer Lösung zu Anthroxansäure gegenübergestellt, wobei der Ring an anderer Stelle, wie bei den Isatinen, gelöst werden muß:



Daß der Dihydro-indol-Ring an allen Stellen anscheinend mit gleicher Leichtigkeit gelöst und erweitert wird, ergibt sich schon aus früheren Versuchen<sup>2)</sup>.

Es wäre noch möglich, daß die Alkohol-Additionsprodukte der Isatogensäure-ester so zustande kommen, daß primär die Umlagerung in I. erfolgt. Das ist aber aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil in diesem Falle bei der Oximbildung ein eigenes, von der Formel I. sich ableitendes Oxim erwartet werden sollte.

#### Isatogensäure-äthylester.

Es können nach der von Pfeiffer<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift bis zu 7 g *o*-Nitrophenyl-propionsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure umgelagert werden, wenn man den Kolben nach Entfernung aus der Kältemischung noch ab und zu kühlt und nach 10–12 Min. auf wenigstens die 7-fache Menge Eis gibt. Das Rohprodukt wird zweckmäßig aus der 50-fachen Menge Ligroin (Sdp. 90–110°) umkristallisiert. Aus 100 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden 12 g Äthylester erhalten.

#### *N*-Oxy- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indol (V).

7 g sehr fein gepulverter, reiner Isatogensäure-methylester wurden mit der 12-fachen Menge 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure auf der Maschine bis zur Lösung des Esters geschüttelt. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Petroläther versetzt und in Kältemischung gekühlt. Nach 24 Stdn. hatten sich 4.8 g vom Schmp. 168° abgeschieden. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Eindunsten bei niedriger Temperatur noch 0.4 g erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Eisessig. Durch 2-maliges Lösen in Aceton und Zugabe von Petroläther erhält man die Verbindung in schwach citronengelben Krystallen, welche bei 171° unter Zersetzung schmelzen (nach vorheriger Bräunung).

<sup>1)</sup> G. Heller, B. 39, 2345 [1906].

<sup>2)</sup> G. Heller, B. 52, 776 [1919].

<sup>3)</sup> A. 411, 151 [1916].

0.1505 g Sbst.: 0.3074 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.2408 g Sbst.: 0.4912 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 10.15 ccm N (21.5°, 751 mm). — 0.1748 g Sbst.: 8.9 ccm N (15°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 55.7, H 4.6, N 5.9.  
Gef. » 55.71, 55.64, » 4.34, 4.89, » 5.78, 5.95.

0.4935 g Sbst.: in 11.7 g Aceton gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.288°.

Mol.-Gew. Ber. 237. Gef. 252.

*N*-Acetoxy- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indol.

1 g der vorigen Substanz wurden in 4 g Pyridin mit 0.7 g Acetylchlorid kalt versetzt. Das nach einigen Stunden durch Zugabe von Wasser und verd. Säure isolierte Derivat erstarrte allmählich und wurde mit verd. Natronlauge gewaschen. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Benzol leicht löslich, schwerer in Äther, Chloroform und Petroläther. Aus Äther mit Petroläther wurden fast farblose Krystalle vom Schmp. 95–96° erhalten, die sich im Lichte rasch gelb färben.

0.2008 g Sbst.: 0.4120 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.2389 g Sbst.: 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1431 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 741 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 55.9, H 4.7, N 5.0.  
Gef. » 55.97, 55.75, » 4.9, 4.98, » 4.98.

Die entsprechende Benzoylverbindung aus 0.5 g Substanz in 4.5 g Pyridin mit 0.6 g Benzoylchlorid krystallisiert langsam, wird mit Natronlauge behandelt und aus Äther mit Petroläther umkrystallisiert. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin; farblose filzige Krystalle vom Schmp. 141° unter Zersetzung.

0.1686 g Sbst.: 6.45 ccm N (20.5°, 754 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 4.1. Gef. N 4.31.

### Indoxylsäure-methylester.

0.9 g *N*-Oxyverbindung wurden in 11 g heißem Eisessig gelöst, einige Tropfen Wasser zugegeben, abgekühlt und 0.5 g Zinkstaub eingetragen. Die Reaktion erfolgt nur langsam und wird zum Schluß  $\frac{1}{2}$  Stde. durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Das Filtrat wurde auf  $\frac{2}{3}$  eingeeengt und gab beim Stehen 0.27 g Krystalle, welche, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 155–157° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem nach Vorländer und Schilling<sup>1)</sup> dargestellten Indoxylsäure-methylester.

In derselben Weise wurde die Substanz aus Isatogensäure-methylester gewonnen; doch erfolgte hier die Reduktion bedeutend leichter und wurde schon bei 27° ziemlich vollständig; zum Schluß wurde 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute 0.6 g aus 1.3 g Isatogensäure-methylester.

<sup>1)</sup> A. 301, 351 [1898].

Polymerer Indoxylsäure-methylester (?).

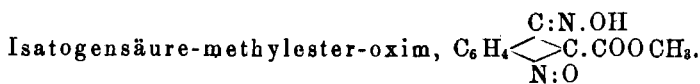
5 g Isatogensäure-methylester wurden in 100 ccm Methylalkohol und 12 ccm Eisessig suspendiert, sodann 3 g Zinkstaub allmählich eingetragen. Die rötliche Farbe der Lösung schlägt nach grün um; wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade, bis die ursprüngliche Substanz völlig verändert erscheint. Das Gemenge des Reduktionsproduktes mit Zinkstaub wird abfiltriert und aus 90-proz. Essigsäure kristallisiert. Durch mehrmalige Krystallisation aus Eisessig erhält man die Substanz in gut ausgebildeten, meergrünen Prismen, 3.1 g. Außer von Eisessig, worin auch schwer löslich, wird die Substanz von organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen. Von  $225^{\circ}$  ab färbt sie sich dunkel und schmilzt gegen  $245^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1412 g Sbst.: 0.3249 g  $\text{CO}_2$ , 0.0572 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1801 g Sbst.: 0.4140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0722 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1283 g Sbst.: 8.15 ccm N ( $16^{\circ}$ , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 62.84, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 62.75, 62.69, » 4.53, 4.48, » 7.35.

Dieselbe Substanz entsteht durch Lösen von 1 g *N*-Oxyverbindung in 5 ccm Methylalkohol und 1 g Eisessig auf Zugabe von Zinkstaub nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Filtrieren schied sich zuerst Substanz ab, die nicht einheitlich war und verworfen wurde. Aus dem Filtrat sonderten sich auf Zugabe von Wasser innerhalb 2 Tagen körnige Krystalle ab, die mit Aceton ausgekocht wurden und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als identisch mit dem Polymerisationsprodukt erwiesen. Am einfachsten bildet sich die Substanz, wenn man Indoxylsäure-methylester in Methylalkohol löst und Eisenchlorid zugibt. Sie kristallisiert dann aus. Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung nach gelindem Erwärmen schwärzlich, mit heißer Natronlauge erfolgt Indigo-Bildung.



1.6 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 18 ccm Methylalkohol wurden mit 2 g *N*-Oxyverbindung rückfließend erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. beginnt in der Hitze die Ausscheidung gelber Krystalle, deren Menge nach  $2\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen nicht mehr zunimmt (1.15 g). Die Substanz zeigte nach dem Umkrystallisieren mittels des Soxhlet'schen Apparates aus Methylalkohol den Schmp.  $221^{\circ}$  und erwies sich als identisch mit dem Oxim des Isatogensäure-methylesters<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 411, 150 [1916].

0.1428 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.048 g H<sub>2</sub>O. — 0.1282 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 54.55, H 3.63, N 12.73.  
Gef. » 54.43, » 3.76, » 12.81.

#### Isatogensäure-oxim.

Durch 3 tages Stehenlassen des Esters mit der 4—5-fachen Menge 6-proz. Natronlauge im Dunkeln erfolgt Verseifung. Die Substanz fällt mit Essigsäure aus. In organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem sie blaßgelb krystallisiert erhalten wird und bei 187° unter heftiger Zersetzung schmilzt. Auch durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird der Ester, wenn auch schwer, verseift.

0.1460 g Sbst.: 0.278 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — 0.2031 g Sbst.: 23.45 ccm N (14.5°, 759 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 52.42, H 2.91, N 13.59.  
Gef. » 51.92, » 3.23, » 13.53.

Die Lösung der Substanz in Eisessig und wenig Wasser scheidet auf Zusatz von Zinkstaub in der Kälte blaue Flocken ab, die sich durch ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure als Indigo erwiesen.

#### Umlagerung des *N*-Oxy- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indols in *N*-Oxalyl-anthranilsäure.

2.2 g *N*-Oxyverbindung wurden in 33 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH (mit weniger Lauge erfolgt Verharzung) gelöst. Die zunächst intensiv violette Flüssigkeit erwärmt sich etwas, beginnt nach 9 Min. zu verblassen und wird schließlich in dünnen Schichten schwach gelb. Beim Ansäuern erfolgt sofort Krystallisation (1.1 g). Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, auch in heißem Wasser, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure schmolz sie bei 199—200° unter Aufschäumen.

0.1927 g trockne Substanz verloren bei 110° und 17 mm über Phosphor- $\text{pentoxyd}$  9%. 0.1204 g Sbst. verbrauchten 10.73 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

0.1727 g lufttrockne Sbst.: 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.0975 g Sbst.: 5.8 ccm N (16.5°, 745.5 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.9. Gef. H<sub>2</sub>O 9.0.  
Mol.-Gew. Ber. 227. Gef. 225.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 51.68, H 3.35, N 6.69.  
Gef. » 51.48, » 3.64, » 6.75.

Die Substanz erwies sich identisch mit *N*-Oxalyl-anthranilsäure, welche zum Vergleich nach Kretschy<sup>1)</sup> aus trockner Oxalsäure und Anthranilsäure dargestellt wurde. Entgegen der Angabe schmolz die Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus Wasser ebenfalls bei 199—200° (Misch-Schmelzpunkt); Kretschy: 188—189°.

Die Veresterung der Säure gelang nur über das Silbersalz, welches aus heißen Lösungen äquivalenter Mengen Silberacetat und *N*-Oxalyl-anthranilsäure als graue Gallerte erhalten wurde. Die getrocknete Substanz setzte sich in Methylalkohol mit Methyljodid bei 24-stündigem Stehen um. Das Filtrat wurde eingedampft, worauf der saure Ester sich ausschied, welcher aus Benzol in feinen Nadelbüscheln vom Schmp. 173° erhalten wurde (0.12 g aus 0.6 g Säure) und sich identisch erwies mit dem schon von Bogert und Gortner<sup>2)</sup> erhaltenen Monomethylester der *N*-Oxalyl-anthranilsäure.

#### *N*-Oxy- $\alpha$ -äthoxy $\alpha$ -carbäthoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indol.

2 g Isatogensäure-äthylester wurden mit 16 g 2-proz. äthylalkoholischer Salzsäure geschüttelt, bis nach 3 Stdn. Lösung erfolgte. Aus dem Filtrat schied sich beim Stehen innerhalb 24 Stdn. das Additionsprodukt in gelben Prismen ab, 1.2 g. Ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Benzol und Petroläther. Der Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 158—159° mit nachfolgender Gasentwicklung (Braunfärbung ab 150°).

0.1436 g Sbst.: 0.3089 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 763 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 58.8, H 5.7, N 5.3.

Gef. » 58.68, » 5.69, » 5.48.

Unter den gleichen Farbenercheinungen geht die Substanz mit  $\frac{1}{2}$ -NaOH in *N*-Oxalyl-anthranilsäure über.

#### Isatogensäure-äthylester-oxim.

Eine Lösung von 0.5 g Isatogensäure-äthylester in Methylalkohol (in Äthylalkohol verläuft die Reaktion weniger glatt) wurde mit 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser versetzt und 1½ Stdn unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten und Durchrühren schieden sich gelbbraune, oktaederförmige Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren grünlich wurden (0.23 g). Dunkelbraun löslich in Alkali, schwer in verd. Säuren. Mäßig löslich in organischen Solvenzien; aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 187° unter Zersetzung. Ist lichtempfindlich.

<sup>1)</sup> M. 5, 30 [1884].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 32, 120 [1910]; C. 1910, I 749.



0.2236 g Sbst.: 23.4 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 12.0 Gef. N 12.08.

Dieselbe Verbindung wurde aus 0.3 g des Äthylalkohol-Additionsproduktes durch einstündiges Erhitzen in Äthylalkohol (in Methylalkohol trat die Umsetzung nicht ein) mit 0.16 g salzsaurem Hydroxylamin erhalten. Die Substanz schied sich in den gleichen Krystallen ab (0.1 g) und erwies sich nach dem Umkrystallisieren als identisch.

*N*-Oxy- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -carbäthoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indol.

2 g Isatogensäure-äthylester wurden in 15 ccm 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure eingetragen, worauf alsbald Lösung erfolgte. Nach 24 Stdn. wurde die Hälfte des Volumens abdestilliert und die Lösung mit Wasser verdünnt bis zur Krystallisation der Substanz (0.9 g). Im allgemeinen leicht löslich, ausgenommen in Petroläther; mäßig löslich in heißem Benzol, woraus blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 142—143° erhalten wurden.

0.2921 g Sbst.: 0.6123 g  $CO_2$ , 0.1365 g  $H_2O$ . — 0.2115 g Sbst.: 10.85 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber. C 57.37, H 5.17, N 5.57.

Gef. » 57.18, » 5.23, » 5.82.

1 g Substanz in 8 ccm Methylalkohol 8—10 Stdn. mit 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat erhitzt, lieferte nach Verdünnen mit Wasser 0.3 g, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als Isatogensäure-äthylester-oxim vom Zers.-Pkt. 187° erwiesen.

*N*-Oxy- $\alpha$ -äthoxy- $\alpha$ -carbomethoxy- $\beta$ -keto-dihydro-indol.

Nach 9-stündigem Schütteln von 1 g Isatogensäure-methylester mit 20 ccm 2-proz. äthylalkoholischer Salzsäure war keine vollständige Lösung eingetreten, weshalb noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade bis 36° erwärmt wurde. 0.3 g citronengelbe Substanz krystallisierte aus. Im allgemeinen schwer löslich; schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 176° mit nachfolgender Gasentwicklung.

0.1321 g Sbst.: 0.4896 g  $CO_2$ , 0.1118 g  $H_2O$ . — 0.2230 g Sbst.: 11.15 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber. C 57.37, H 5.17, N 5.57.

Gef. » 57.51, » 5.39, » 5.75.

Die Verbindung geht ebenso, wie die isomere, mit Alkali unter dem gleichen Farbwechsel in *N*-Oxalyl-anthraniensäure über. 1.2 g Substanz, in 25 ccm Methylalkohol 4 Stdn. mit 0.65 g Hydroxylamin-Chlorhydrat erhitzt, gaben in der Kälte 0.45 g Isatogensäure-äthylester-oxim.