

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 umkristallisiert. Schmp. 169°. *p*-Nitrobenzalzimmtaldazin 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. Koettnitz:

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*-carbon-säure 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 enthalten¹⁾,



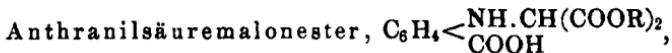
oder welche in solche CH_2 -Derivate übergehen können.

Anders verhält sich concentrirte Schwefelsäure; sie ist nicht im Stande, die Wasserabspaltung aus dem Methylen zu vermitteln, selbst wenn dasselbe von ungesättigten, reaktiven Gruppen umgeben ist, wie in Acylphenylglycincarbonsäuren²⁾.

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.



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 umkristallisiert; lange Nadeln, Schmp. 127°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6$. 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-prozentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbad entsteht nach 15—20 Minuten eine dunkel-blauviolette Lösung, aus welcher nach dem Verdünnen mit Wasser durch Neutralisiren und durch Aussalzen 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 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 $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{O}^1$). Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester,



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