

Kongreß für angewandte Chemie, welcher in Petersburg vom 8.—14. August 1915 veranstaltet wird.

42. Von der Städtischen Stiftungs-Deputation ist ein Gesuch an die Gesellschaft gerichtet worden, einen Vertreter in das Kuratorium der Zusatz-Stiftung zu Zeitlers Studienhaus-Stiftung (Verleihung von Prämien zur Lösung von Prämienaufgaben) zu entsenden. Hr. F. Mylius erklärt sich zur Übernahme dieser Tätigkeit bereit.

Der Vorsitzende:
L. Knorr.

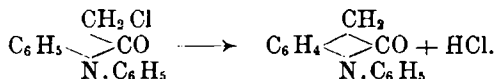
Der Schriftführer:
B. Lepsius.

Mitteilungen.

295. R. Stollé: Über Phenyl-oxindol.

(Eingegangen am 20. Juni 1914.)

Chloracetyl-diphenylamin¹⁾ geht beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf etwa 160—180° glatt in Phenyl-oxindol über²⁾:



Die Schmelze erstarrt in der Kälte und wird durch Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure und Wasser von dem Kondensationsmittel befreit. Das abgesaugte und auf Ton abgepreßte Reaktionsprodukt wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Ausbeute quantitativ. Krystallpulver aus Alkohol, glänzende farblose Blättchen aus heißem Wasser oder Ligroin. Schmp. 121°.

0.197 g Sbst.: 11.3 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₄H₁₁ON. Ber. N 6.69. Gef. N 6.34.

Phenyl-oxindol löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer, auch in der Hitze, in Wasser.

Die Benzyliden-Verbindung wurde durch mehrstündiges Erwärmen von 2 g Phenyl-oxindol mit 1 g Benzaldehyd in alkoholischer

¹⁾ H. Frerichs, C. 1903, II, 104.

²⁾ M. Kuhara und M. Chikashiyé, C. 1902, I, 476, haben festgestellt, daß Chloracetyl-methylanilin beim Schmelzen mit Kali vollständige Zersetzung erleidet.

Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin erhalten. Der beim Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und mit Bisulfidlösung geschüttelt. Beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein leicht erstarrendes Öl. Kanariengelbe Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 121°.

0.2012 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.71. Gef. N 4.78.

Benzyliden-phenyl-oxindol ist leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Ebenso läßt sich Phenyl-oxindol mit Phenyl-isatin kondensieren.

2.1 g Phenyl-oxindol wurden mit 2.2 g Phenyl-isatin in 50 ccm Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich nach und nach schöne braunrote Krystalle ab, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert, in glänzend rotbraunen Nadelchen ausfielen. Schmp. etwa 305°.

0.1536 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.79.

Diphenyl-isoindigotin¹⁾ ist wenig, auch in der Hitze, in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig, nicht in Wasser löslich.

Phenyl-oxindol durch Erhitzen des Hydrazi-phenylisatins über den Schmelzpunkt darzustellen²⁾, gelang nicht. Hydrazi-phenylisatin entsteht beim Kochen von Phenyl-isatin mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 192°.

0.2068 g Sbst.: 32.9 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$. Ber. N 17.7. Gef. N 17.8.

Ziemlich schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Eine längere Zeit bis zum Aufhören der Gasentwicklung über den Schmelzpunkt erhitzte Probe lieferte kein Phenyl-oxindol.

Chloracetyl-äthyl-anilin (bei etwa 35° schmelzende Krystallmasse, Sdp._{21 mm} 165°, aus Chloracetylchlorid und Äthylanilin in ätherischer Verdünnung) lieferte bei mehrstündigem Erhitzen mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid auf etwa 160° in quantitativer Ausbeute das schon bekannte Äthyl-oxindol³⁾. Nadeln aus Aceton oder heißem Wasser. Schmp. 97°.

¹⁾ Isoindigotin vergl. A. Wahl und P. Bayard, C. 1909, I, 1575: Über ein neues Isomeres des Indigos.

²⁾ Vergl. Überführung des Isatins in Oxindol, Th. Curtius und K. Thun, J. pr. [2], 44, 189 [1891].

³⁾ B. 30, 2814 [1897].

0.2213 g Sbst.: 17.55 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.78.

Es lag nun nahe, auch die Darstellung von α -Oxy-thionaphthenchinonen nach dieser Methode zu versuchen.

Als *p*-Thiokresol-chloracetyler, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Cl$, haben K. Auwers und F. Arndt¹⁾ das bei 38° schmelzende Einwirkungsprodukt von Chloracetylchlorid auf Thiokresol angesprochen. Es stellt aber Tolyl-thioglykolsäure-chlorid dar,



und liefert bei der Verseifung die bekannte Tolyl-thioglykolsäure²⁾ in farblosen Blättchen vom Schmp. 93°.

3.351 mg Sbst.: 7.302 mg CO_2 ³⁾, 1.648 mg H_2O . — 0.1696 g Sbst.: 0.2199 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}O_2S$. Ber. C 59.34, H 5.49, N 17.6.

Gef. » 59.43, » 5.50, » 17.8.

Tolyl-thioglykolsäure läßt sich leicht auch durch längeres Erhitzen von Thiokresol mit Chloressigsäure auf etwa 160° darstellen.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tolyl-thioglykolsäurechlorid, bei der K. Auwers und F. Arndt⁴⁾ je nach den Versuchsbedingungen keine Veränderung oder gänzliche Zersetzung feststellten, soll nochmals untersucht werden.

Hr. cand. chem. A. Jordan ist mit Versuchen zur Gewinnung weiterer Oxindol-Abkömmlinge und zur Darstellung von α -Oxy-thionaphthenchinonen beschäftigt.

Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ., 19. Juni 1914.

296. A. Bach: Empfindlichkeit der Peroxydase-Reaktion.

[Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers, Genf.]

(Eingegangen am 10. Juni 1914.)

Gelegentlich jetzt im Gange befindlicher Versuche, über die auf S. 2125 ff berichtet wird, sah ich mich veranlaßt, ein nach den üblichen Methoden aus Meerrettich dargestelltes Peroxydase-Präparat möglichst von Fremdstoffen, insbesondere von Mineralstoffen, zu befreien. Da

¹⁾ B. 42, 544 [1909].

²⁾ C. 1902 II, 497; 1907 I, 1791; 1908 I, 1221.

³⁾ Die mikroanalytische Bestimmung nach Pregl verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Schrader.

⁴⁾ l. c.