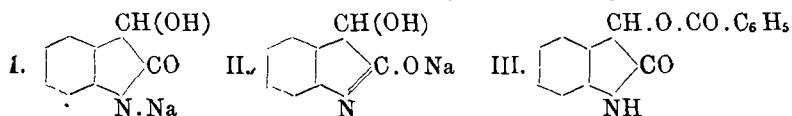


## 294. Gustav Heller: Notizen über Oxindol.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Dioxindol zeigt nach A. Baeyer bei der Salzbildung ebenfalls Violettflärung, die hier aber nur vorübergehend ist und der Farblosigkeit Platz macht. Nach meiner Beobachtung<sup>1)</sup> ist die Erscheinung mit Baryt besonders gut zu sehen. Man hat also jedenfalls auch hier zunächst das *N*-Salz (I.) vor sich, welches dann in das *O*-Salz (II.) übergeht. Letzteres ist von Baeyer und Knop<sup>2)</sup> isoliert wor-



den und bildet silberglänzende Blättchen. Für eine chinoide Schreibweise ist bei dem gefärbten Salz gar keine Möglichkeit vorhanden. Die gleiche Violettflärung mit Barytwasser zeigt auch das Monobenzoyl-dioxindol<sup>3)</sup> (III.), welches einerseits durch Benzoylieren von Dioxindol entsteht und im Hinblick auf die schwierige Acylierbarkeit der Substanzen, welche die Ketongruppe in einem Ringsystem benachbart zur Imidogruppe enthalten<sup>4)</sup>, die zugewiesene Formel haben muß, andererseits auch aus *o*-Nitrobenzoyl-mandelsäurenitril herstellbar ist<sup>5)</sup>. Es wurde geprüft, wie sich Oxindol bei der Salzbildung verhalte; diese erfolgte zwar auch mit Natriumäthylat, doch zeigte das erhaltene Präparat so wenig glatte Reaktionen, daß sich nichts Bestimmtes daraus ersehen läßt.

Da die *o*-Nitrophenyl-essigsäure jetzt in guter Reinheit käuflich ist, wurde zur Darstellung des Oxindols auf die Angabe von Baeyer<sup>6)</sup> zurückgegriffen, welcher das Gemisch der isomeren Nitrophenyl-essigsäuren mit Zinn und Salzsäure reduzierte. Bequemer ist es, Ferrosulfat und Ammoniak zu nehmen, welche sehr schnell einwirken. Die filtrierte Lösung liefert nach dem Ansäuern und Eindampfen das Oxindol.

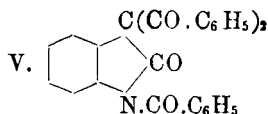
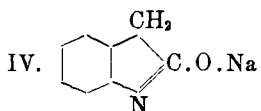
Als gelegentlich mit Eisenvitriol und Natronlauge reduziert wurde, ergab sich, daß die Reduktion auffallenderweise nicht so weit verläuft, sondern in der Hauptsache *o*-Azoxy-phenylessigsäure liefert, welche schon von Reissert<sup>7)</sup> erhalten worden war, neben wenig Oxindol.

<sup>1)</sup> B. 37, 947 [1904].    <sup>2)</sup> A. 140, 14 [1866].    <sup>3)</sup> B. 37, 947 [1904].

<sup>4)</sup> B. 36, 2762 [1903]; 40, 4801 [1907].    <sup>5)</sup> B. 39, 2334 [1906].

<sup>6)</sup> B. 11, 582 [1878].    <sup>7)</sup> B. 41, 3924 [1908].

Bei der Darstellung des Oxindol-natriums<sup>1)</sup> wurde keine Violett-färbung wahrgenommen; es schied sich vielmehr sofort das farblose Salz aus; auffallenderweise enthält dasselbe, wie die Analysen verschiedener Präparate ergaben, 1 Mol. Wasser. Es besitzt wahrscheinlich die Formel IV. Das Salz ließ sich nicht in glatter Weise



in Reaktion bringen. Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr auf 100° bildete sich ein öliges Produkt, welches beim Auskochen mit Wasser nur Spuren einer Krystallisation liefert. Auch das durch Eintragen des Natriumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz gab nach dem Trocknen und Behandeln mit Jodmethyl keine krystallisierbaren Produkte.

Dagegen wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Benzol verteilte Oxindolnatrium Umsetzung erzielt. Das Salz geht in Lösung unter Erwärmung. Das gebildete Kochsalz wird zunächst kolloidal in Lösung gehalten und krystallisiert erst nach 1—2 Tagen aus. Bei einer einzigen Darstellung, die nicht wiederholt werden konnte, waren dem abfiltrierten Salz Krystalle in geringer Menge beigemischt.

Bei allen späteren Darstellungen wurde eine andere Verbindung aus den Benzol-Mutterlaugen in geringer Menge, aber mit Sicherheit erhalten, welche eine anomale Zusammensetzung besaß und durch Eintritt von 3 Benzoylresten gebildet war. Da die Ausbeute nur etwa 10 % des angewandten Oxindols ausmacht — eine genaue Ausarbeitung nach Feststellung der Formel hat nicht stattgefunden —, so kann aus der Bildung kein Rückschluß auf die Konstitution des Natriumsalzes gemacht werden. Als einfachste Formulierung des Tribenzoyloxindols ergibt sich Formel V. Der Eintritt der beiden Acylgruppen in die Methylengruppe kann nicht besonders auffallen, da sie ähnliche Funktionen zeigt wie beispielsweise das tautomere Phloroglucin, welches in eine Hexaacylverbindung übergeführt werden kann<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxindol in Benzol ist schon ein Oxindolnatrium von Wheeler (Am. 23, 465 [1900]) erhalten worden. Außerdem erwähnt Baeyer, daß Oxindol mit Kali eine krystallisierende Verbindung gibt, und beschreibt ein Silbersalz

<sup>2)</sup> B. 42, 2738, 2740 [1909].

## Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Dr. Hermann Heine.)

## Oxindol.

Die ammoniakalische Lösung der *o*-Nitrophenyl-essigsäure wird in die mit Ammoniak übersättigte Lösung der erforderlichen Menge Eisenvitriol eingegossen, worauf beim Erwärmen sehr bald Reduktion erfolgt. Nimmt die Rotfärbung des Eisenniederschlages nicht mehr zu, so wird filtriert, gut ausgewaschen, angesäuert und eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den richtigen Schmp. 126° zeigen. Es wurde beobachtet, daß Oxindol oberhalb 110° merklich sublimiert.

## Oxindol-natrium.

1.3 g trocknes Oxindol, dessen Zusammensetzung durch die Analyse kontrolliert war, wurden in 6 g absolutem Alkohol gelöst und Natriumäthylat aus 0.2 g Natrium und 4 g Lösungsmittel zugegeben. Das Salz scheidet sich sofort als feiner, farbloser Krystallbrei aus, der abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Es löst sich auch in heißem Alkohol. Beim Stehen der wäßrigen Lösung erfolgt Dissoziation unter Ausscheidung von Oxindol, welches nach der Beobachtung von Baeyer auch der alkalischen Lösung durch Äther entzogen werden kann.

0.1988 g Sbst.: 0.4032 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O. — 0.1338 g Sbst.: 9.20 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1489 g Sbst.: 0.0604 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONNa + H<sub>2</sub>O. Ber. C 55.48, H 4.62, N 8.09, Na 13.29.

Gef. » 55.31, » 4.64, » 7.80, » 13.13.

## Benzoylierung des Oxindol-natriums: Tribenzoyl-oxindol.

1 g Oxindolnatrium wurde mit der 4-fachen Menge Benzol verührt und 1 g Benzoylchlorid zugegeben. Unter Erwärmen und Gelbfärben der Flüssigkeit findet alsbald Umsetzung statt. War die Krystallisation des Kochsalzes nach mehreren Tagen beendet, so wurde abgesogen, mit Benzol gewaschen und nach dem Trocknen mit Wasser. Der einmal erhaltene Rückstand krystallisierte aus Benzol und bildete Nadeln vom Schmp. 192°, die in heißem Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich waren. Für die Darstellung des zweiten Reaktionsproduktes erwies es sich als vorteilhaft, das Gemisch von Natriumsalz und Benzol auf 40° zu erwärmen; Benzoylchlorid wurden 2 Mol. verwandt und im übrigen wie vorhin verfahren. Die Substanz bleibt im Benzol gelöst. Nach mehreren Tagen wird filtriert und die Benzolschicht zunächst 24 Stunden mit verdünnter Natronlauge stehen ge-

lassen, dann abgehoben, mit Wasser gewaschen, etwas eingedampft und im Kölbchen, welches mit Papier bedeckt war, stehen gelassen. Allmählich erfolgte dann die Krystallisation. Die Substanz ist mäßig schwer mit schwach gelber Farbe löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Essigester. Aus Benzol erhält man auf Zugabe von Ligroin schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln vom Schmp. 172—173°; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit lebhaft gelber Farbe.

0.1180 g Sbst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.0805 g Sbst.: 2.25 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 78.20, H 4.27, N 3.15.

Gef. » 78.17, » 4.55, » 3.18.

#### *o*-Azoxy-phenylelessigsäure.

Die Reduktion der *o*-Nitro-phenylelessigsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol erfolgt schon bei 50—60°. Wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich beim Stehen die Azoxyphenylelessigsäure ab und wird aus absolutem Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln erhalten, welche die Eigenschaft zeigen, die Reissert angegeben hat (Schmp. 250—251°). Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Eindampfen wenig Oxindol aus.

0.1784 g Sbst.: 0.3965 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 11.45 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.10, H 4.49, N 8.93.

Gef. » 60.62, » 4.52, » 8.77.

### 295. Oskar Widman: Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Im Anfange dieses Jahres habe ich über eine Methode, das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan darzustellen, und über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf diese Verbindung berichtet<sup>1)</sup>. Die dabei erhaltenen Derivate hatten die für normale Oxime und Hydrazone berechnete Zusammensetzung und wurden auch als solche bis auf weiteres aufgefaßt.

Die Untersuchung ist nun im hiesigen Laboratorium von den HHrn. S. Bodforss und H. Jörlander<sup>2)</sup> auf andere, nach derselben

<sup>1)</sup> B. 49, 477 [1916].

<sup>2)</sup> Siehe die beiden folgenden Mitteilungen.