

3. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Aceto-brom-glucose in absol.-alkohol. Lösung.

20 g Aceto-bromglucose werden in 400 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Zu der abgekühlten Lösung werden 100 ccm Natriumalkoholat-Lösung, enthaltend 2.25 g Natrium, bei Zimmertemperatur unter fortwährendem Schütteln zugetropft. Nach kurzer Zeit, schon während des Eintropfens, entsteht ein gelblicher Niederschlag, dessen Menge verhältnismäßig gering ist. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat im Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stdn. acetyliert und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Öl erstarrte bald krystallinisch. Ausbeute 3.8 g. Das Produkt erwies sich mit Tetraacetyl- β -äthylglucosid identisch.

258. P. W. Neber und E. Röcker: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyden auf die freie *o*-Aminophenyl-essigsäure (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Vor einiger Zeit¹⁾ ist mitgeteilt worden, daß man bei der Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf *o*-Aminophenyl-essigsäure zur *N*-[*o*'-Nitro-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure und daraus durch Wasserabspaltung zu einem neuen Chinolin-Abkömmling gelange. Damals wurde darauf hingewiesen, daß dieses Derivat des Chinolins keine sauren und so gut wie keine basischen Eigenschaften besitze, beim Erwärmen mit konz. Natronlauge aber zersetzt werde. Die von uns mittlerweile wieder aufgenommene Untersuchung hat ergeben, daß die Zweifel, die anlässlich eines Vortrages in Freiburg (April 1922) über die Richtigkeit der Formulierung geäußert wurden, berechtigt waren, und daß tatsächlich kein Chinolin-, sondern ein Oxindol-Abkömmling vorliegt²⁾.

Da eine Reihe analog synthetisierter »Chinolin-Derivate« genau das gleiche abnorme Verhalten zeigte³⁾ und keine der bekannten Reaktionen, die zum Nachweis einer reaktionsfähigen Methylengruppe hätten dienen sollen, gut definierbare Produkte lieferte, blieb nichts andres übrig, als durch Abbau uns Einblick in das Molekül der Körper zu verschaffen. Als bequemst zu handhabendes Material diente das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und *o*-Aminophenyl-essigsäure (II). Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung versagte, da als Hauptprodukt Benzoesäure isoliert wurde. Beim Erwärmen der Substanz mit Natronlauge tritt der typische Geruch von Benzaldehyd auf, der nach bekannten Reaktionen leicht nachgewiesen werden konnte. Die von Benzaldehyd befreite alkalische Solution liefert eine Diazolösung, die nach dem Kuppeln mit 2-Naphthol den von dem einem von uns⁴⁾ aus *o*-Aminophenyl-essigsäure und 2-Naphthol erhaltenen Azo-farbstoff ergibt. Es war mehr als auffallend, daß aus einem Chinolin-

¹⁾ B. 55, 830 [1922].

²⁾ Zu demselben Resultat ist vor uns A. Kliegl im hiesigen Institut auf andern Wege gelangt; vergl. Inaug.-Dissertat. von A. Schmalenbach, Tübingen, Dez. 1922. Vorliegende Arbeit wurde abgeschlossen Januar 1923.

³⁾ J. pr. [2] 50. 257.

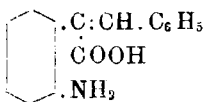
⁴⁾ l. c., S. 837.

Derivat Benzaldehyd und *o*-Aminophenyl-essigsäure bei dieser Zersetzung entstehen sollten.

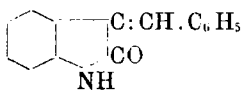
Verwendet man statt Natronlauge das milder wirkende Bariumhydroxyd, so erhält man nach dem Umkochen mit Natriumcarbonat ein schwer lösliches Natriumsalz, das nach seiner Zerlegung mit berechneter Menge Mineralsäure eine schwach gelb gefärbte Substanz liefert, die sich als eine Amino-säure charakterisieren ließ.

Erhitzt man deren farblose, mineralsaure Lösung, so trübt sie sich, wird gelb, und sehr rasch krystallisieren schwefelgelbe Nadeln aus, die nach Schmelzpunkt und Analyse genau wieder das Ausgangsmaterial darstellen (II). Da die *o*-Aminophenyl-essigsäure in kalter, mineral-saurer Lösung beständig ist⁵⁾ und erst beim Erwärmen unter Wasserverlust in Oxindol übergeht, so lag der Gedanke sehr nahe, daß wir es auch hier mit einem Abkömmling der *o*-Aminophenyl-essigsäure zu tun hatten und zwar mit dem Derivat derselben (I), das anstelle der beiden Methylen-Wasserstoffatome den Benzaldehyd-Rest trägt, der zwar durch Ätzalkali hydrolytisch abgespalten wird, jedoch bei der Aufspaltung mit Baryt unter bestimmten Bedingungen seinen Verband mit dem Molekül beibehält.

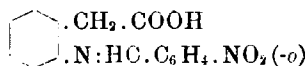
Der Beweis für die Formulierung der so erhaltenen Säure wurde durch die Synthese erbracht. Wir gingen aus von der bereits von Borsche⁶⁾ erhaltenen α -*o*-Nitrophenyl- β -phenyl-acrylsäure. Beachtet man bei der Reduktion derselben mit Baryt und Ferrosulfat die bei der *o*-Nitrophenyl-essigsäure gemachten Erfahrungen⁷⁾, so gelingt es auch hier, im Gegensatz zu den früheren Anschauungen, die freie Amino-säure in kry-stallisiertem Zustande zu erhalten. Diese α -*o*-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure (I) ist identisch mit derjenigen, die wir beim Aufschluß unseres vermeintlichen Chinolin-Abkömmlings mit Baryt erhielten. Denn auch sie liefert beim Erhitzen unter Abgabe von einem Mol. Wasser das von Bagard und Wahl⁸⁾ aus Oxindol und Benzaldehyd erhaltene Benzyliden-3-oxindol (II). Infolgedessen sind die früher⁹⁾ aufgestellten Formeln von Chinolin-Abkömmlingen aus der Literatur zu streichen und durch solche von Oxindol-Derivaten zu ersetzen.



I.



II.



III.

Der Vorgang der Kondensation der freien *o*-Aminophenyl-essig-säure mit *o*-Nitro-benzaldehyd ist deshalb folgendermaßen zu for-mulieren; Richtig ist, daß sich zunächst in alkoholischer Lösung die freie *N*-[*o*'-Nitro-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure (III) bildet. Nun aber reagiert beim Erhitzen nicht das Methin-Wasserstoffatom mit dem Hydroxyl der Carboxylgruppe, sondern es wird (und nicht nur beim Zu-sammenschmelzen, sondern auch beim längeren Erhitzen der Benzyliden-verbindung in Eisessig, ja sogar in alkohol. Lösung) eigentümlicher Weise *o*-Nitro-benzaldehyd zurückgebildet. Es entsteht Oxindol und sekun-där wird nun die Methylengruppe des Oxindols unter Wasseraustritt kon-densiert mit *o*-Nitro-benzaldehyd zum *o*-Nitrobenzyliden-3-

⁵⁾ B. 55, 833, 836 [1922]. ⁶⁾ B. 42, 3601 [1909]. ⁷⁾ I. c., S. 834.

⁸⁾ C. r. 148, 716, 149, 153; C. 1909, II 832, 2173. ⁹⁾ B. 55, 830, 838 [1922].

oxindol, das genau die gleiche Zusammensetzung besitzt wie der vermeintliche Chinolin-Abkömmling.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von *o*-Aminophenyl-essigsäure und Benzaldehyd.

Das Zwischenprodukt, das mit mono-nitrierten Benzaldehyden leicht zugänglich ist, und das zur *N*-Benzyliden-*o*-aminophenyl-essigsäure hätte führen müssen, konnte hier nicht gefaßt werden, da sogleich unter nochmaligem Austritt von Wasser Benzyliden-oxindol erhalten wurde. Zu seiner Darstellung erhitzt man molekulare Mengen entweder 3 Stdn. in absol. Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Piperidin, oder 1 Sde. in Eisessig-Lösung am Rückflußkühler, oder schließlich ohne Lösungsmittel im Metallbad auf 120–130°. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 176°, die identisch sind mit dem von Bagard und Wahl (l. c.) aus Oxindol und Benzaldehyd erhaltenen Produkte. Das Benzyliden-oxindol (II) ist wenig löslich in Äther und Ligroin, leichter in heißem Alkohol, Benzol und Essigester, leicht löslich in heißem Eisessig, sehr wenig löslich in konz. Salzsäure. Konz. reine Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf.

0.0960 g Sbst.: 0.2868 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.0926 g Sbst.: 5.45 ccm trockn. N (19°, 733 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.45, H 4.97, N 6.33. Gef. C 81.50, H 5.23, N 6.45.

Aufspaltung dieses Kondensationsproduktes mit Bariumhydroxyd zur α -*o*-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure (I): Die Temperatur darf hierbei nicht zu hoch gegriffen werden, da sonst (wie bei der Verwendung von Natronlauge) eine weitgehende Spaltung des Moleküls in Benzaldehyd und das Bariumsalz der *o*-Aminophenyl-essigsäure erreicht wird. Gänzlich läßt sich jedoch diese Abspaltung von Benzaldehyd nie vermeiden, der stets mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin als Benzyliden-2.4-dinitrophenyl-hydrazin vom Schmp. 235° nachgewiesen werden konnte.

3 g des Kondensationsproduktes werden feinstgepulvert mit 5 g Baryt und 30 ccm Wasser 24 Stdn. in der Bombe auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Bombeninhalt mit kochendem Wasser herausgespült, von etwas verharztem Produkt und Bariumcarbonat abfiltriert, aus dem heißen Filtrat mit CO₂ das überschüssige Bariumhydroxyd als Carbonat gefällt und das klare Filtrat bis zur beginnenden Trübung auf dem Wasserbad eingedampft. Nun wird mit gerade genügender Menge Natriumcarbonat-Lösung (Phenol-phthalein!) umgekocht, heiß abgesaugt, und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wird das Natrium-salz der Amino-säure abgesaugt und aus seiner konz. wäßrigen, kalten Lösung durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge einer sehr verdünnten Mineralsäure die Amino-säure (Schmp. 131°) in Freiheit gesetzt. Durch Verkochen der mineral-sauren Lösung wird ihr Anhydrid vom Schmp. 176° erhalten, also wiederum das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Synthese der α -*o*-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure.

Die dazu benötigte α -*o*-Nitrophenyl- β -phenyl-acrylsäure wurde nach Borsche (l. c.) hergestellt. Borsche gibt keine Ausbeute an, erwähnt aber, daß er «ein recht wenig befriedigendes Resultat» erhalten habe, im Gegensatz zum Befund bei der *p*-Nitrophenyl-essigsäure. Trotzdem wir andere Mengenverhältnisse anwandten (wir erhitzten je 8 g gut getrocknetes Natriumsalz mit 3.5 g (mehr als berechnete Menge) Benzaldehyd und 20 ccm Essigsäure-anhydrid 48 Stdn. im Bombenrohr auf 100°), betrug die

Ausbeute aus 32 g Natriumsalz nur 5.7 g der bei 193—194° schmelzenden Säure.

Eine kochende Lösung von 5.4 g dieser »o-Nitro-säure« und 4 g Baryt in 150 ccm Wasser wird zugegeben zu einer ca. 95° heißen Lösung von 36.5 g Ferrosulfat in 35 ccm Wasser, die sich in einem 1-l-Rundkolben befindet. Dazu läßt man unter starkem Umschütteln eine kochende Lösung von 47 g Baryt in 130 ccm Wasser einlaufen. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wird heiß abgesaugt und der Eisenoxydhydrat-Rückstand nochmals mit 200 ccm Wasser gut ausgekocht. Durch Einleiten von CO₂ in die vereinigten, heißen Filtrate wird der überschüssige Baryt ausgefällt, abgesaugt und das Filtrat bis auf ca. 150 ccm eingedampft. Nun wird mit äquivalenter Menge Natriumcarbonat (Phenol-phthalein!) umgekocht, heiß abgesaugt und wiederum (bis auf ca. 50 ccm) eingeeengt, dabei scheiden sich beim Erkalten 3.5 g Natriumsalz der α -o-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure aus, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Zur Gewinnung der freien Säure werden 1.5 g Natriumsalz gelöst in 90 ccm heißen Wassers, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dazu tropfenweise verd. H₂SO₄ (spez. Gew. 1.08) zugegeben, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, d. h. bis die Flüssigkeit gerade sauer reagiert. Der weiße Niederschlag wird auf Ton gepreßt und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.1 g. Die aus sehr verd. Alkohol umkrystallisierte Säure bildet silberweiße Nadeln vom Schmp. 131° (Wasserabspaltung und Ringschluß). In größeren Mengen längere Zeit mit dem Krystallisiermittel erhitzt, färbt sie sich gelb und geht dabei teilweise in ihr Anhydrid über. Aus diesem Grunde wurde die nicht umkrystallisierte Säure verbrannt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Sie ist löslich in verd. Salzsäure und in Natriumcarbonat, aus dem sie bei vorsichtigem Zusatz von sehr verd. Mineralsäure wieder herauskommt. Ihre Lösung in konz. reiner Schwefelsäure ist farblos, beim Erwärmen damit geht sie, wie auch beim Erhitzen für sich, unter Wasserabspaltung in das gelbe Benzyliden-oxindol vom Schmp. 176° über.

0.1025 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N. Ber. C 75.31, H 5.44. Gef. C 74.82, H 5.10.

α -[o-2-Naphthol-azo-phenyl]- β -phenyl-acrylsäure.

2 g Natriumsalz der α -o-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure werden in 50 ccm Wasser gelöst, etwas Eis und die berechnete Menge Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben und einturbiniert in eine Mischung von 30 ccm Wasser und 3 ccm konz. H₂SO₄, die auf 0° abgekühlt ist. Die klare Diazolösung rührt man ein in ein Gemisch einer Lösung von 1 g 2-Naphthol in 50 ccm Alkohol und 3.4 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 5.4 g Natriumacetat (wasserfrei) in 70 ccm Wasser. Dabei scheidet sich der Farbstoff (z. T. als Natriumsalz) aus. Aus Eisessig krystallisiert der Azofarbstoff in derben, tiefroten Krystallen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern sich schon von 215° ab zu zersetzen beginnen. In Natriumcarbonat ist der Farbstoff nicht löslich, wohl aber in Natronlauge, aber nur, wenn man seine feine Aufschlammung in heißem Alkohol mit Natronlauge versetzt. Dabei geht er in Lösung, aber spontan scheidet sich sein Natriumsalz in glänzenden, hellrot gefärbten Krystallblättern ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Der Farbstoff ist wenig löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, leichter in heißem Eisessig. Er ist un-

löslich in HCl und löst sich in konz. reiner Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

0.1423 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₅H₁₈O₃N₂. Ber. C 76.14, H 4.56. Gef. C 76.00, H 4.89.

α -[N-o'-Nitrobenzyliden-o-aminophenyl]- β -phenyl-acrylsäure.

0.9 g α -o-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure, fein gepulvert, werden im Reagensrohr übergossen mit einer heißen Lösung von 0.5 g o-Nitro-benzaldehyd in 5 ccm absol. Alkohol, ein Tropfen Piperidin zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. am Steigrohr erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren gruppenförmig angeordnete, gelbe Nadeln. Aus verd. Alkohol krystallisiert das Nitrobenzylidenprodukt in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 157° (Sintern von 154°) ab. Die Benzylidenverbindung ist löslich in heißem Natriumcarbonat, durch Säuren kommt sie wieder unverändert heraus. Sie ist leicht löslich in heißem Benzol, Essigester, Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. In konz. HCl löst sie sich sehr wenig, reine konz. H₂SO₄ nimmt sie mit gelber Farbe auf.

0.1376 g Sbst.: 8.8 ccm trockn. N (18°, 734 mm).

C₁₂H₁₆O₄N₂. Ber. N 7.50. Gef. N 7.23.

Kondensation der α -o-Aminophenyl- β -phenyl-acrylsäure zum Benzyliden-3-oxindol: 0.9 g der bei 131° schmelzenden »Aminosäure« werden im Reagensrohr im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stde. auf 160° erhitzt. Dabei schmilzt die Säure unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser zusammen und erstarrt allmählich wieder. Aus Eisessig erhält man 0.6 g schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 176°, die das von Bagard und Wahl (l. c.) erhaltene Benzyliden-oxindol darstellen und auch, wie schon hervorgehoben, identisch sind mit dem von uns aus o-Aminophenyl-essigsäure und Benzaldehyd erhaltenen Produkte.

m-Nitrobenzyliden-3-oxindol.

Molekulare Mengen (je 1 g) von o-Aminophenyl-essigsäure und m-Nitro-benzaldehyd werden entweder in absol.-alkohol. Lösung unter Zugabe von einem Tropfen Piperidin 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das Kondensationsprodukt aus der rot gefärbten Lösung in Form goldgelber Blättchen ausscheidet. Oder aber, man erhitzt das Gemenge von je 1 g im Metallbad auf 150°. Dabei schmilzt es zunächst zusammen. Bei 120° etwa erfolgt unter Rotfärbung des Gemisches stürmische Abspaltung von Wasser, und nach 1-stdg. Erhitzen ist die ganze Masse wiederum zu einem gelben Kuchen erstarrt. Krystallisiert man aus Eisessig um, so erhält man zwei voneinander durch ihre verschiedene Löslichkeit trennbare Substanzen: 1. Goldgelbe Blättchen, die zunächst auskrystallisieren und den Schmp. 227° zeigen und 2. einen Filz haarfeiner, schwefelgelber Nadeln vom Schmp. 204°. Bagard und Wahl geben als Schmelzpunkt für m-Nitrobenzyliden-oxindol 255—257° an, den wir trotz mehrfacher Wiederholung nicht erhalten konnten. In anderem Zusammenhang soll auf diese Verhältnisse zurückgegriffen werden.

p-Nitrobenzyliden-3-oxindol.

Die Darstellung ist analog der m-Verbindung. Aus Eisessig krystallisiert die p-Verbindung in granatroten, derben Krystallen vom Schmp. 229° (Sintern bei 227°). Das p-Nitrobenzyliden-oxindol ist etwas leichter löslich in heißem

Eisessig als die *m*-Verbindung, es ist wie dieses sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol. Konz. reine Schwefelsäure löst die *p*-Verbindung mit rotgelber Farbe.

0.1159 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0129 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃N₂. Ber. C 67.67, H 3.76. Gef. C 67.42, H 4.14.

N-[*o'*-Acetyl-amino-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure.

1 g *o*-Aminophenyl-essigsäure und 1 g *o*-Acetyl-amino-benzaldehyd werden in 3 ccm absol. Alkohol gelöst und 10 Min. erhitzt. Nach längerem Stehen (rascher in der Kältemischung) fallen schöne, farblose Krystalle aus, die, aus Alkohol krystallisiert, den Schmp. 143° zeigen. Ausbeute 0.8 g. Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester und Eisessig, schwerer in heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. In Natriumcarbonat-Lösung ist es löslich und fällt daraus durch Säuren wieder aus. In reiner konz. Schwefelsäure löst es sich farblos.

0.2978 g Sbst.: 0.7470 g CO₂, 0.1430 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃N₂. Ber. C 68.89, H 5.40. Gef. C 68.43, H 5.37.

[*o*-Acetyl-amino-benzyliden]-3-oxindol.

Wird erhalten entweder durch Erhitzen des vorhergehenden Kondensationsproduktes im Metallbad auf 145–150° oder durch Kochen seiner Eisessig-Lösung ca. 3 Stdn. am Rückflußkühler. Aus Eisessig umkrystallisiert, scheiden sich beim Erkalten kleine, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 221° aus, die in Alkohol, Essigester und vor allem Eisessig leicht löslich, in heißem Benzol schwerer und in Ligroin ziemlich unlöslich sind. Konz. reine Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

0.0940 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0435 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂N₂. Ber. C 73.37, H 5.03. Gef. C 73.14, H 4.94.

N-[*o'*-Chlor-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure.

Eine Lösung von 1.5 g *o*-Aminophenyl-essigsäure und 1.4 g *o*-Chlor-benzaldehyd in 3 ccm absol. Alkohol werden unter Zugabe von einem Tropfen Piperidin 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelblichweiße Nadelbüschel ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 127° erhalten werden. Sie sind in der Hitze leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Ligroin. Sie lösen sich in Natriumcarbonat und kommen durch Säuren wieder heraus. Konz. reine Schwefelsäure löst sie mit schwach gelber Farbe.

0.1206 g Sbst.: 0.2925 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂NCl. Ber. C 65.80, H 4.39. Gef. C 66.15, H 4.63.

o-Chlorbenzyliden-3-oxindol.

Wird aus der vorhergehenden Verbindung analog dem *m*- und *p*-Nitrobenzyliden-oxindol erhalten. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert die Verbindung in citronengelben Nadeln vom Schmp. 178°. Sie ist wenig löslich in Ligroin, leichter in heißem Benzol, Essigester, Alkohol und Eisessig. Konz. reine Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

0.1005 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 6.3 ccm trockn. N (15°, 731 mm).

C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91, N 5.48. Gef. C 70.30, H 4.11, N 5.54.

m-Chlorbenzyliden-3-oxindol.

Im Gegensatz zur Kondensation mit *o*- und *p*-Chlor-benzaldehyd wurde mit *m*-Chlor-benzaldehyd die offene Benzylidenverbindung nicht erhalten, sondern stets unter Ringschluß sofort der Oxindol-Abkömmling. Die

Darstellung erfolgt analog der *o*-Verbindung durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von *o*-Aminophenyl-essigsäure und *m*-Chlor-benzaldehyd. Aus Alkohol krystallisiert das *m*-Chlorbenzyliden-oxindol in gelben Nadeln von etwas tieferer Nuance als die *o*-Verbindung, Schmp. 166°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *o*-Verbindung.

0.1163 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.0775 g AgCl.
C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91, Cl 13.89. Gef. C 70.26, H 3.99, Cl 13.66.

N-[*p'*-Chlor-benzyliden]-*o*-aminophenyl-essigsäure.

Die Darstellung ist analog der *o*-Verbindung. Aus verd. Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen Krystallen vom Schmp. 122°. Sie ist löslich in heißem Ligroin, leichter löslich in heißem Essigester und Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig. Sie löst sich in Natriumcarbonat und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Reine konz. Schwefelsäure nimmt sie farblos auf, beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Ringschluß).

0.1032 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 6.9 ccm trockn. N (18°, 739 mm). — 0.1595 g Sbst.: 0.0810 g AgCl.
C₁₅H₁₂O₂NCl.

Ber. C 65.80, H 4.39, N 5.12, Cl 12.99. Gef. C 65.77, H 4.66, N 5.37, Cl 12.57.

p-Chlorbenzyliden-3-oxindol.

Die Darstellung genau wie diejenige der *o*- und *m*-Verbindung. Aus Eisessig erhält man das *p*-Chlorbenzyliden-3-oxindol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 184°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *o*- und *m*-Verbindung.

0.1178 g Sbst.: 0.3029 g CO₂, 0.0435 g H₂O.

C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91. Gef. C 70.15, H 4.15.

259. N. Zelinsky: Ueber das Verhalten des 1.1-Dimethyl-cyclohexans bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

(Aus d. Laborat. für Organ. Chemie an d. Universität Moskau.)

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Unter den Abkömmlingen des Cyclohexans nimmt das 1.1-Dimethyl-cyclohexan eine gesonderte Stellung ein: Es kann nicht als ein hexahydroaromatischer Kohlenwasserstoff aufgefaßt werden, da ein ihm entsprechender aromatischer Kohlenwasserstoff nicht existieren kann. Daher war es wichtig, seine chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der ihm isomeren Hexahydro-xylole zu vergleichen, und zwar interessierte es mich in erster Linie, das Verhalten des 1.1-Dimethyl-cyclohexans bei der Dehydrogenisations-Katalyse zu untersuchen.

Was die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs betrifft, so fällt sein hohes spez. Gew. im Vergleiche zu demjenigen des synthetischen *m*- oder *p*-Dimethyl-cyclohexans¹⁾ auf, während die Siedepunkte dieser Isomeren sehr nahe liegen. Crossley²⁾ fand für 1.1-Dimethyl-cyclohexan den Sdp. 120° und d_4^{15} 0.7854. Zelinsky und Lepeschkin³⁾ erhielten diesen Kohlenwasserstoff aus dem 1.1-Dimethyl-6-acetyl-cyclohexanon-5 Lesers⁴⁾ und geben für 1.1-Dimethyl-cyclohexan den Sdp. 119.2–119.7° (korr.) und d_4^{16} 0.7843. Obwohl der Sdp. des 1.1-Dimethyl-cyclo-

¹⁾ B. 28, 781 [1895], 31, 3206 [1898]. ²⁾ Soc. 87, 1487 [1905] (C. 1905, II 1672).

³⁾ 45, 613 [1913]. ⁴⁾ Bt. [3] 21, 546 [1900].