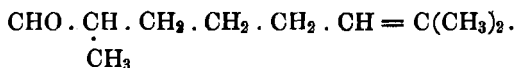


sodann eine α -Methylbernsteinsäure hätte ergeben müssen. Mit obiger Auffassung der Citronellapimelinsäure steht auch im Einklang, dass die Dihydroxycitronellasäure vorläufig kein Lacton ergeben hat. Vielleicht ist der Citronellaaldehyd aufzufassen als:



Jedoch können hierüber erst weitere positive Versuche, welche bereits in Angriff genommen sind, die Entscheidung treffen; vor allen Dingen wird die Constitution der Pulegon- und Citronellapimelinsäure aufzuklären sein.

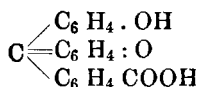
Universität Greifswald, im Juli 1893.

436. P. Friedlaender und A. Stange: Ueber Phtalein-oxime. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde die Bildung einer Verbindung beschrieben, welche bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphthalein in alkalischer Lösung entsteht. Zusammensetzung und Verhalten dieses Phenolphthaleinoxim genannten Körpers führten zur Aufstellung einer von der Baeyer'schen etwas abweichenden Formel für Phenolphthalein:

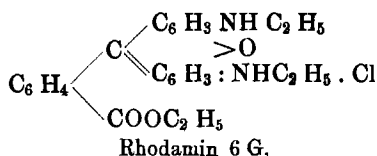
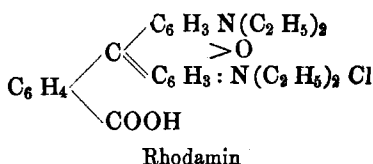
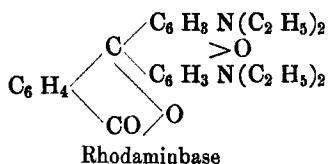


in alkalischer Lösung, welches in dieser Form als chinonartiger Körper in ähnlicher Weise mit Hydroxylamin reagiren konnte, wie Chinon selbst. Mit dieser Annahme, durch welche die Salze des Phenolphthaleins mit Rosolsäure in Parallele gestellt werden, war dann auch gleichzeitig eine Erklärung für die auffallende rothe Färbung der alkalischen Lösung gegeben.

Es ist hierbei, wie wir nachträglich mit Bedauern constatiren, übersehen worden, dass kurz vorher A. Bernthsen²⁾ ausgehend von einer Untersuchung des Rhodamins (Diäthyl-*m*-amidophenolphthaleins) zu derselben Annahme gelangt war. Auch die wasserfreie Base des Rhodamins ist in freiem Zustande ungefärbt, liefert aber mit Säuren höchst intensiv gefärbte, fuchsinartig »chinoide« Salze:

¹⁾ Diese Berichte 26, 172.

²⁾ Chem. Ztg. 1892. 16, 1957, 16. Dec. 1892.



deren abweichende Constitution sich durch Bildung eines Säureäthers nachweisen liess.

Auf Grund dieses Verhaltens nimmt dann Bernthsen nicht nur beim Phenolphthaleïn, wie wir, sondern auch beim Fluoresceïn einen analogen Uebergang bei den entsprechenden Salzen an.

Da sich für das Fluoresceïn aus der sehr kurzen Mittheilung die Beweiskraft der angeführten Beobachtungen nicht gut beurtheilen lässt, schien uns die letztere Annahme zunächst unwahrscheinlich.

Im Verlauf unserer Untersuchung haben wir Hydroxylamin auch auf die alkalischen Lösungen anderer Phenolphthaleïne einwirken lassen und dabei gefunden, dass eine Reaction stets mit grosser Leichtigkeit dann stattfindet, wenn sich der Uebergang des Phthaleïns in ein »chinoïdes« Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag erkennen lässt. Die Leichtigkeit des Uebergangs der einen Form in die andere wird offenbar durch den Eintritt substituierender Gruppen in den Phenolrest ganz wesentlich modificirt: so reagiren die intensiv blau- bis braun-violetten alkalischen Lösungen des an sich farblosen Tetrabromphenolphthaleïns, des *o*-Kresolphthaleïns, Hydrochinon-, Brenzcatechin-, Orcinphthaleïns sehr leicht mit Hydroxylamin, die hellgelbe Lösung des Di- und Tetranitrophenolphthaleïns aber nicht. Die rothgelbe Farbe des freien Fluoresceïns ist nicht so sehr von der seiner Salze verschieden, dass man hiernach a priori bei letzteren eine andere Constitution annehmen sollte. In der That wirkt auch Hydroxylamin auf die rothgelbe alkalische Lösung nicht ein.

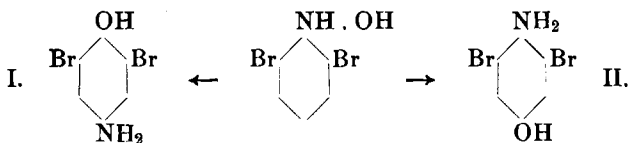
Es ist aber bekannt, dass sich Fluoresceïn in sehr concentrirter heisser Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenolphthaleïns entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht. Leider liegt der Punkt, bei welchem sich diese sehr labile Form der Fluoresceïnsalze bildet, der Zersetzungstemperatur desselben so nahe, dass es uns noch nicht gelang, ein reines Oxim zu isoliren. Etwas leichter tritt die blaue Lösung beim Eosin ein, welches dann ebenfalls von Hydroxylamin verändert wird.

Ueber diese Verhältnisse sowie über einige andere Phtaleïnoxime werden wir demnächst berichten.

Die nachstehende Untersuchung wurde aus einem anderen Gesichtspunkt unternommen.

Beim Kochen von Phenolphtaleïnoxim mit verd. Schwefelsäure zerfällt dasselbe wie angegeben quantitativ in *p*-Oxybenzoylbenzoesäure und *p*-Amidophenol. Es wurde angenommen, dass letzteres intermediär gebildetem Phenylhydroxylamin seine Entstehung verdankt, welches an sich unbeständig, hierbei eine Umlagerung erfährt. Diese Annahme, für welche in der Bildung von *p*-Amidophenol aus Diazobenzolimid gewissermaassen ein Präcedenzfall vorlag, hat kürzlich durch die schönen Untersuchungen von L. Gattermann eine wünschenswerthe Stütze erhalten.

Die Umlagerung kann in verschiedenem Sinne vor sich gehen: entweder die OH- oder die NH₂-Gruppe wandert in die Parastellung. In letzterem a priori unwahrscheinlicheren Falle hätte die Reaction eine gewisse Aehnlichkeit mit der Beckmann'schen Umlagerung. Bei substituirten Phenylhydroxylaminen müssen natürlich bei der einen oder anderen Annahme isomere Producte entstehen z. B.:



Wir haben nun gefunden, dass aus dem Oxim des Tetrabromphenolphtaleïns, das sehr wahrscheinlich je 2 Bromatome in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl enthält, ein Dibrom-*p*-amidophenol I entsteht, ebenso aus dem Oxim des *o*-Kresolphtaleïns ein *p*-Amidoderivat des *o*-Kresols, so dass also anscheinend eine Wanderung des Stickstoffs stattfindet. Andererseits haben wir aber durch eine besondere Untersuchung einer ganzen Anzahl substituirt Diazobenzolimide constatiren können, dass bei dieser Umlagerung in *p*-Amidophenole das Stickstoffatom seinen Platz behält und die Hydroxylgruppe wandert. Wir stehen also hier vor dem Dilemma, entweder in beiden Fällen eine verschiedene Art der Umlagerung annehmen zu müssen, oder die zuerst gegebene Formel des Phenolphtaleïnoxim durch eine andere zu ersetzen. Wir hoffen die Entscheidung durch eine Untersuchung der Reductionsproducte, sowie des Monophenolphtaleïnoxims herbeiführen zu können.

Tetrabromphenolphtaleïnoxim.

30 g Tetrabromphenolphtaleïn wurden in etwas überschüssiger verd. Natronlauge heiss gelöst und mit einer Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin (Theorie 3.3) ca. 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Man erkennt die Beendigung der Reaction an der rein gelben Farbe einer warm mit Salzsäure gefällten und in Soda wieder gelösten Probe. Behufs besseren Filtrirens wird das Oxim in der Hitze mit Essigsäure ausgefällt, wobei es zu amorphen Flocken zusammenballt, die nach dem Trocknen dem angewandten Tetrabromphtalein an Gewicht etwa gleichkommen. Versuche, es durch Zusatz von Lösungsmitteln in eine krystallisirte Form zu bringen, misslangen, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde, um so mehr als aus der quantitativen Zersetzung mit verd. Schwefelsäure sich die Zusammensetzung mit Sicherheit ergibt. In amorphem Zustande wird es von Alkohol leicht aufgenommen.

Spaltung durch verd. Schwefelsäure.

105 g Oxim wurden in Alkohol gelöst und einige Zeit in einer offenen Schale unter Zusatz von verd. Schwefelsäure gekocht. Die Reaction ist beendet, wenn sich der während des Wegkochens des Alkohols abscheidende, hellgraue krystallinische Niederschlag in Soda farblos löst. Man filtrirt nach dem Verjagen des Alkohol heiss und wäscht den Rückstand einige Mal mit warmer verd. Schwefelsäure. Die Menge desselben, der aus fast chemisch reiner Dibrom-*p*-oxy-*o*-benzoylbenzoësäure besteht, betrug 62 g, während die Theorie 64.5 erfordert. Die Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus denen sie schlecht krystallisirt. Aus Eisessig wurde sie in schönen farblosen Prismen erhalten, welche bei $246 - 48^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$

Procente : C 42.0 , H 2.0 , Br 40.0 .

Gef. » » 41.57, » 2.37, » 39.97.

Aus dem heissen schwefelsauren Filtrat scheiden sich beim Abkühlen grosse Mengen von weissen Nadeln ab, die aus reinem schwefelsaurem Dibromamidophenol bestehen und durch viel reines Wasser dissociirt werden. Man gewinnt aus ihm so wie aus den Mutterlaugen das freie Amidophenol durch Neutralisation mit Natriumbicarbonat im Zustande fast völliger Reinheit. Ausbeute 38 g, Theorie 43 g. Aus verdünnter Essigsäure oder aus Alkohol krystallisirt es in feinen schwach röthlich gefärbten Nadeln, welche unter Zersetzung bei 190° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Br_2OHNH_2$.

Procente: Br 60.0 .

Gef. » » 60.51.

Da die Verbindung, wie sich auch aus den weiter unten angegebenen Reactionen ergibt, als Dibrom-*para*-amidophenol aufzufassen ist, war es von Wichtigkeit, ihre Identität oder Verschiedenheit mit dem bereits bekannten Dibromamidophenol mit möglichster Sicherheit festzustellen.

Letzteres wurde von Möhlau¹⁾, sowie von Lellmann und Grothmann²⁾ durch Reduction von Dibrom-*p*-nitrophenol mit Zinn und Salzsäure resp. Essigsäure, von Böhmer³⁾ durch Reduction von Dibrom-*p*-diazophenol (durch Bromiren von *p*-Diazophenol erhalten) dargestellt. Die genannten Autoren geben die Schmp. 178³⁾, 180¹⁾ und 190²⁾ an. Es ist uns wahrscheinlich, dass diese Differenzen z. Th. dadurch bedingt sind, dass es nicht ganz leicht ist, die Reductionen auszuführen, ohne dass ein partieller Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfindet. Wir gewannen die Verbindung nach den Angaben von Möhlau durch Behandeln von reinem Dibrom-*p*-nitrophenol mit wenig mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte. Begegnet man der auftretenden Erwärmung nicht durch starke äussere Kühlung, so erhält man Producte von niederem Schmelzpunkt und Bromgehalt (z. B. Schmp. 153⁰, gef. 49.98, ber. 60.0), eine Erscheinung, die auch bereits von F. W. Schlieper⁴⁾ beobachtet wurde.

Das so erhaltene Dibromamidophenol besass denselben Schmp. 190⁰, wie das aus dem Oxim erhaltene, von dem es sich vielleicht durch eine grössere Beständigkeit beim Umkristallisiren (Weissbleiben) unterscheidet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind im Uebrigen die gleichen.

Das Verhalten weiterer Derivate ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Aus Nitrodibromphenol	Aus Tetrabromphenol-phtaleinoxim
<i>p</i> -Amidodibromphenol	Weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 190 ⁰	Bräunliche Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 190 ⁰
Monoacetylverbindung	Alkalilösliche Nadeln Schmp. 185 ⁰ . (Hölz, Journ. prakt. Chem. 32, 68, Schmp. 173—174 ⁰)	Ebenso
Diazoverbindung	Gelbliche Blättchen, fast unlöslich in Wasser, verpufft bei 150—151 ⁰ (nach Boehmer, Journ. prakt. Chem. 24, 471 bei 145 ⁰)	Ebenso
Dibromchlorchinonimid	Gelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmp. 83 ⁰ . (Möhlau, Ber. 16, 2845, Schmp. 80 ⁰)	Gelbe Nadeln Schmp. 78 ⁰
Dibromphenol	Weisse verfilzte Nadeln, Schmp. 55 ⁰ . Möhlau, Ber. 15, 2494.	Farblose Nadelchen, die sich an der Luft rosaroth färben, Schmp. 55 ⁰ .

¹⁾ Diese Berichte 15, 2493; 16, 2845. ²⁾ Diese Berichte 17, 2731.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 24, 469.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 552.

Die letzte Verbindung wurde endlich direct mit dem Dibromphenol verglichen, welches bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleins mit concentrirter Schwefelsäure entsteht¹⁾. Wir fanden, dass diese Spaltung nicht sehr glatt verläuft und auch kein ganz einheitliches Product liefert, was vielleicht auf der Brom übertragenden Wirkung der concentrirten Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruht. Am besten scheint die Reaction so geleitet zu werden, dass man Tetrabromphenolphtalein mit der 10fachen Menge Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag erhitzt, dann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und destillirt. Das in nicht sehr grosser Menge übergehende Product besass die von Baeyer angegebenen Eigenschaften und schmolz zusammen mit der Verbindung aus Tetrabromphtaleinoxim bei 55°. Beide Körper zeigen in ihrem Aussehen, im Geruch, in den Löslichkeitsverhältnissen keine merkbaren Unterschiede. Eine Untersuchung auf ihr mikrokrytallographisches Verhalten beim Schmelzen und Erstarren, die Hr. Prof. Lehmann auszuführen die Freundlichkeit hatte, liess auf Identität schliessen, so die Verbindung aus Tetrabromphenolphtaleinoxim wohl ebenfalls als *p*-Amidodiorthodibromphenol aufzufassen ist.

o-Kresolphtaleinoxim.

Bezüglich der Reindarstellung des *o*-Kresolphtaleins machten wir dieselben Erfahrungen wie G. Fraude²⁾. Es gelingt nur mit einem grossen Aufwand von Material und Zeit, reines krystallisirtes Phtalein zu gewinnen; wir haben das Product verarbeitet, welches nach einmaligem Behandeln des Rohphtaleins als bräunliche, etwas harzige Masse resultirt. Die Ueberführung in das Oxim erfolgte in derselben Weise wie bei Phenolphtalein. Zur Reinigung des bräunlich gefärbten Productes wurde dasselbe zunächst aus sehr verdünnter alkalischer Lösung partiell gefällt, wobei die Verunreinigungen sich zuerst abscheiden, die schon reinere Lösung mit Salzsäure angesäuert, von braunen Flocken abfiltrirt, und aus dem Filtrat das freie Oxim aus seiner in Wasser etwas löslichen Salzsäure-Verbindung durch essigsaures Natron in eigelben Flocken abgeschieden. Die Zersetzung der Verbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenolphtaleinoxim. Die sich ausscheidende stickstofffreie Säure ist nach der Analyse Methyl-*p*-oxybenzoylbenzoësäure, $C_6H_4(COOH)CO C_6H_3CH_3(OH)$.

Analyse: Ber. Procente: C 70.32, H 4.70,

Gef. » » 70.64, » 4.81.

Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. 202, 138.

²⁾ Ann. d. Chem. 202, 153.

Von einer Isolirung des daneben entstehenden Amidokresols musste wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung und der kleinen Menge der angewandten Substanz abgesehen werden. Für die Entscheidung der Frage — ob nämlich die Verbindung als *p*-Amido-ortho- oder -metakresol aufzufassen ist — kam überdies die Isolirung derselben um so weniger in Frage, als sowohl das Ortho- wie das Metaderivat fast denselben Schmelzpunkt 174—175⁰¹⁾ und 174⁰²⁾ besitzen. Wir haben deshalb die schwach schwefelsaure Lösung nach Entfernung der Methyloxybenzoylbenzoëssäure mit Natronlauge übersättigt und das Amidokresol darin durch Schütteln mit Benzoylchlorid in seine alkaliunlösliche Dibenzoylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in weissen, etwas verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194⁰, die in Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3O CO C_6H_5NH CO C_6H_5$.

Procenle: C 76.14, H 5.14,

Gef. » » 76.78, » 5.62.

Nach vorläufigen Versuchen schmilzt die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*o*-kresols bei 194⁰, die des *p*-Amido-*m*-kresols bei 161⁰, so dass hier das erstere vorzuliegen scheint.

Die Untersuchung wird in dem angegebenen Sinne fortgesetzt.

437. E. Klebs: Ueber Diamidopropionsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Huefner unternahm ich Versuche zur Synthese von Diamidofettsäuren, einer Körperklasse, von welcher in den letzten Jahren drei Glieder bei der chemischen Analyse von Eiweiss³⁾ gefunden wurden.

Ueber die bisher gefundenen Ergebnisse möchte ich vorläufig kurz berichten. Unter Berücksichtigung der Kraut'schen⁴⁾ Methode, also Anwendung von concentrirtem, wässrigen Ammoniak in grossem Ueberschuss, gelang es mir, zu einer Diamidopropionsäure zu kommen. In folgender Weise wird jetzt verfahren.

Reine α -, β -Dibrompropionsäure, aus Dibrompropylalkohol durch Oxydation⁵⁾ dargestellt, löse ich in soviel einer bei 0⁰ gesättigten,

¹⁾ E. Noelting und Kohn, diese Berichte 17, 371.

²⁾ Staedel und Kolb, Ann. d. Chem. 259, 171.

³⁾ E. Drechsel, Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1893. Sitz. v. 7. März 1893.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 212, 251.

⁵⁾ Muender u. Tollens, Ann. d. Chem. 167, 222.