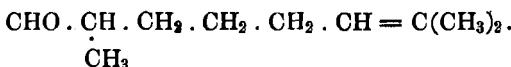


sodann eine  $\alpha$ -Methylbernsteinsäure hätte ergeben müssen. Mit obiger Auffassung der Citronellapimelinsäure steht auch im Einklang, dass die Dihydroxycitronellasäure vorläufig kein Lacton ergeben hat. Vielleicht ist der Citronellaaldehyd aufzufassen als:



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.

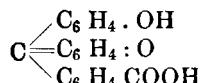
---

**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 Mittheilung<sup>1)</sup> wurde die Bildung einer Verbindung beschrieben, welche bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphalein in alkalischer Lösung entsteht. Zusammensetzung und Verhalten dieses Phenolphaleinoxim genannten Körpers führten zur Aufstellung einer von der Baeyer'schen etwas abweichenden Formel für Phenolphalein:



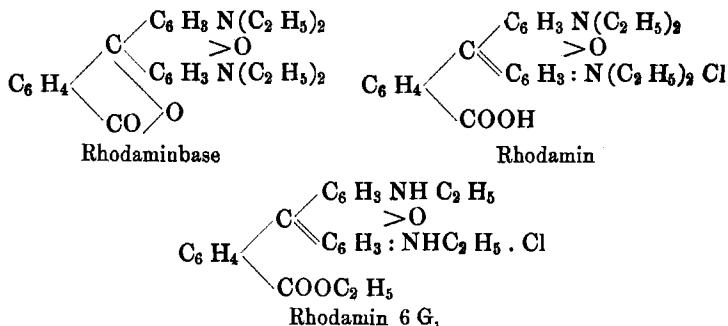
in alkalischer Lösung, welches in dieser Form als chinonartiger Körper in ähnlicher Weise mit Hydroxylamin reagiren konnte, wie Chinon selbst. Mit dieser Annahme, durch welche die Salze des Phenolphaleins mit Rosolsäure in Parallelle gestellt werden, war dann auch gleichzeitig eine Erklärung für die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

Es ist hierbei, wie wir nachträglich mit Bedauern constatiren, übersehen worden, dass kurz vorher A. Berndsen<sup>2)</sup> ausgehend von einer Untersuchung des Rhodamins (Diäthyl-*m*-amidophenolphaleins) zu derselben Annahme gelangt war. Auch die wasserfreie Base des Rhodamins ist in freiem Zustande ungefärbt, liefert aber mit Säuren höchst intensiv gefärbte, fuchsinartig »chinoïde« Salze:

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 172.

<sup>2)</sup> 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 Phenolphthalein, wie wir, sondern auch beim Fluorescein einen analogen Uebergang bei den entsprechenden Salzen an.

Da sich für das Fluorescein 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 Phenolphthaleine einwirken lassen und dabei gefunden, dass eine Reaction stets mit grosser Leichtigkeit dann stattfindet, wenn sich der Uebergang des Phtaleins 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 modifizirt: so reagiren die intensiv blau- bis braun-violetten alkalischen Lösungen des an sich farblosen Tetrabromphenolphthaleins, des *o*-Kresolphtaleins, Hydrochinon-, Brenzcatechin-, Orcinphthaleins sehr leicht mit Hydroxylamin, die hellgelbe Lösung des Di- und Tetranirophthalins aber nicht. Die rothgelbe Farbe des freien Fluoresceins 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.

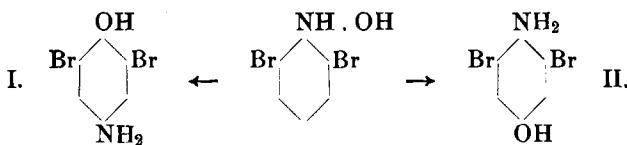
Es ist aber bekannt, dass sich Fluorescein in sehr concentrirter heisser Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenolphthaleins entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht. Leider liegt der Punkt, bei welchem sich diese sehr labile Form der Fluoresceinsalze bildet, 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 Phtaleinoxime werden wir demnächst berichten.

Die nachstehende Untersuchung wurde aus einem anderen Gesichtspunkt unternommen.

Beim Kochen von Phenolphthaleinoxim mit verd. Schwefelsäure zerfällt dasselbe wie angegeben quantitativ in *p*-Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol. Es wurde angenommen, dass letzteres intermedial 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 gewissermaßen 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 NH<sub>2</sub>-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 Tetrabromphenolphthaleins, das sehr wahrscheinlich je 2 Bromatome in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl enthält, ein Dibrom-*p*-amidophenol I entsteht, ebenso aus dem Oxim des *o*-Kresolphthaleins ein *p*-Amiderivat des *o*-Kresols, so dass also anscheinend eine Wanderung des Stickstoffs stattfindet. Andererseits haben wir aber durch eine besondere Untersuchung einer ganzen Anzahl substituirter 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 Phenolphthaleinoxim durch eine andere zu ersetzen. Wir hoffen die Entscheidung durch eine Untersuchung der Reductionsproducte, sowie des Monophenolphthaleinoxims herbeiführen zu können.

#### Tetrabromphenolphthaleinoxim.

30 g Tetrabromphenolphthalein wurden in etwas überschüssiger verd. Natronlauge heiss gelöst und mit einer Lösung von 5 g salzaurem Hydroxylamin (Theorie 3.3) ca.  $\frac{1}{4}$  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 Tetrabromphthalein 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 ergiebt. 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° 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 ergiebt, 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 Möhlau<sup>1)</sup>, sowie von Leilmann und Grothmann<sup>2)</sup> durch Reduction von Dibrom-*p*-nitrophenol mit Zinn und Salzsäure resp. Essigsäure, von Böhmer<sup>3)</sup> durch Reduction von Dibrom-*p*-diazophenol (durch Bromiren von *p*-Diazophenol erhalten) dargestellt. Die genannten Autoren geben die Schmp. 178<sup>3)</sup>, 180<sup>1)</sup> und 190<sup>2)</sup> 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. 153<sup>0</sup>, gef. 49.98, ber. 60.0), eine Erscheinung, die auch bereits von F. W. Schlieper<sup>4)</sup> beobachtet wurde.

Das so erhaltene Dibromamidophenol besass denselben Schmp. 190<sup>0</sup>, 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 ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2493; 16, 2845. <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2731.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 24, 469. <sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 552.

Die letzte Verbindung wurde endlich direct mit dem Dibromphenol verglichen, welches bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleins mit concentrirter Schwefelsäure entsteht<sup>1)</sup>. 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 Tetrabromphaleinoxim bei 55°. Beide Körper zeigen in ihrem Aussehen, im Geruch, in den Löslichkeitsverhältnissen keine merkbaren Unterschiede. Eine Untersuchung auf ihr mikrokristallographisches 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*-Kresolphaleinoxim.

Bezüglich der Reindarstellung des *o*-Kresolphaleins machten wir dieselben Erfahrungen wie G. Fraude<sup>2)</sup>. Es gelingt nur mit einem grossen Aufwand von Material und Zeit, reines krystallisiertes 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 Phenolphalein. 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 essigsäures Natron in eigelben Flocken abgeschieden. Die Zersetzung der Verbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenolphaleinoxim. 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 krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> A. Baeyer, Ann. d. Chem. 202, 138.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 202, 153.

Von einer Isolirung des daneben entstehenden Amidokresols musste wegen der leichten Zersetzung 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—175<sup>1)</sup> und 174<sup>2)</sup> besitzen. Wir haben deshalb die schwach schwefelsaure Lösung nach Entfernung der Methoxybenzoylbenzoësäure mit Natronlauge übersättigt und das Amidokresol darin durch Schütteln mit Benzoylchlorid in seine alkaliulösliche Dibenzoylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisiert aus Eisessig in weissen, etwas verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, die in Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3CH_3OOC_6H_5NHCOOC_6H_5$ .

Procente: C 76.14, H 5.14,

Gef. » » 76.78, » 5.62.

Nach vorläufigen Versuchen schmilzt die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*o*-kresols bei 194°, die des *p*-Amido-*m*-kresols bei 161°, 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 Eiweiss<sup>3)</sup> gefunden wurden.

Ueber die bisher gefundenen Ergebnisse möchte ich vorläufig kurz berichten. Unter Berücksichtigung der Kraut'schen<sup>4)</sup> 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dibrompropionsäure, aus Dibrompropylalkohol durch Oxydation<sup>5)</sup> dargestellt, löse ich in soviel einer bei 0° gesättigten,

1) E. Noëltning 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.