

etwas leichter löslich, als die aktive Form und wird durch Natrium-amalgam und Schwefelsäure zu racemischem Alanin reduziert.

Verwandlung der *dl*-Amino-chlor-propionsäure in  
*dl*-Diamino-propionsäure.

Für den praktischen Versuch diente das Hydrochlorid der Amino-chlorpropionsäure. Es wurde in der fünffachen Menge wäßrigem Ammoniak, das bei 0° gesättigt war, gelöst und im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen der Lösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der in ungefähr der doppelten Menge warmen Wassers gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch Alkohol gefällt wurde. Das anfangs ölige Produkt erstarrte bald krystallinisch und zeigte gleich den Schmelz- und Zersetzungspunkt 225° (unkorr.), den Klebs<sup>1)</sup> für das Hydrochlorid der *dl*-Diaminopropionsäure angibt. Bei Verarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 55 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Salz aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

0.0803 g Sbst. gaben (nach dem Glühen mit CaO) 0.0824 g AgCl.

$C_3H_9O_2N_2Cl$  (140.5). Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 25.37.

**532. Arthur G. Green und Percy E. King: Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinon-phthaleinsalze. (II. Mitteilung.)**

(Eingegangen am 19. Juli 1907.)

In einer früheren Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand<sup>2)</sup> haben wir bereits gezeigt, daß — entgegen der bis dahin geltenden Ansicht — die Phenol- und die Hydrochinon-phthaleine unter geeigneten Bedingungen stark gefärbte Ester liefern, für welche mit großer Wahrscheinlichkeit eine chinoide Konstitution angenommen werden durfte. Diese Tatsache erbringt, im Zusammenhang mit den älteren Beobachtungen von A. G. Green und A. G. Perkin<sup>3)</sup>, einen klaren Beweis für das tautomere Verhalten dieser Phthaleine und stellt sie völlig in eine Linie mit anderen Triphenylmethan- und Phthaleinfarbstoffen. Die nachweisbaren Unterschiede sind nur gradueller, nicht aber prinzipieller Art und hängen davon ab, ob die vorwiegend vorhandene, d. h. die stabilere Form, benzoider oder chinoider Natur ist. Ganz

<sup>1)</sup> Ztschr. für physiol. Chem. **19**, 316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 398 [1904].

den gleichen Standpunkt nimmt auch Hantzsch<sup>1)</sup> ein, der in seiner Entgegnung an Rohland<sup>2)</sup> betont, daß auf diesem Gebiete die »Ionen-Theorie« jetzt definitiv beseitigt, die chemische Theorie aber auf eine feste Grundlage gestellt sei.

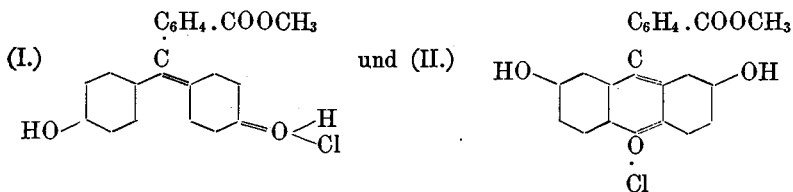
Unsere Schlußfolgerungen erscheinen des weiteren durch eine Beobachtung von Richard Meyer und Marx<sup>3)</sup> gestützt, die trocknes Äthyljodid auf das Silbersalz des Tetrabrom-phenolphthaleins einwirken ließen und hierbei ein gefärbtes Produkt erhielten, das sie als ein Gemisch der chinoiden und der lactoiden Diäthylester ansprechen, obgleich ihre Schlußfolgerungen leider durch das Fehlen befriedigender analytischer Daten etwas an Beweiskraft verlieren.

Andererseits hat aber Hans Meyer<sup>4)</sup> sowohl die letzterwähnten Ergebnisse, als auch unsere eigenen einer kritischen Besprechung unterzogen und hierbei der Ansicht Ausdruck gegeben, daß die Konstitution der Phthaleinsalze und ihrer Derivate bisher noch nicht definitiv aufgeklärt sei.

Die Resultate, die wir inzwischen bei der Fortführung unserer Untersuchung gewonnen haben, müssen jedoch, unserer Meinung nach, alle etwa noch vorhandenen Zweifel beseitigen: sie stellen die chinoiden Struktur der gefärbten Derivate dieser Phthaleine auf eine ebenso sichere Grundlage, wie dies seinerzeit für das Fluorescein durch Nietzki geschehen ist.

Im nachstehenden geben wir einen kurzen Bericht über unsere Versuche; eine ausführliche Darlegung der Ergebnisse behalten wir uns für eine Publikation an anderer Stelle vor.

In unserer eingangs zitierten Abhandlung beschrieben wir die Darstellung der Chloride der beiden Phthalein-methylester:



Die erstere dieser beiden Verbindungen entstand, als wir einen Strom trockner Chlorwasserstoffsäure durch eine chlorzinkhaltige Lösung des Phenolphthaleins in Methylalkohol leiteten; ein der Formel II entsprechender Ester wurde aus dem Hydrochinonphthalein nach dem gleichen Verfahren, jedoch ohne Anwendung von Zinkchlorid, ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3018 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2172 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 1437 [1907].    <sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 2430 [1907].

wonnen. Die damals vergeblich versuchte Isolierung der freien Ester<sup>1)</sup> ist uns nunmehr wenigstens unter Anwendung von Phenolphthalein gelungen. Der betreffende Ester besitzt, wenn er frei von jeder Spur Säure ist, eine beträchtlich größere Stabilität, als das schon beschriebene Chlorid. Bezüglich des Hydrochinonphthaleinesters gilt jedoch gerade das Gegenteil. Er ist in freiem Zustande so unbeständig, daß er nicht isoliert werden kann, während sein Chlorid leidlich stabil erscheint. Diese Beobachtungen stehen in bestem Einklang mit den weiter oben für die betreffenden Salze aufgestellten Formeln.

Bei der Darstellung des freien Phenolphthaleinesters hat sich das folgende Verfahren am besten bewährt, bei welchem die vorausgehende Isolierung des unbeständigen Chlorids vermieden wird: 4 g Phenolphthalein werden in 30—40 ccm Methylalkohol gelöst, 50 g 100-prozentiger Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens hinzugegeben und dann ein Strom trocknen Chlorwasserstoffgases durch die Flüssigkeit geleitet, wobei man am Rückflußkühler etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die tiefrote Lösung über Nacht gestanden hatte, ließen wir sie mit Hilfe eines Scheidetrichters langsam in eine eiskalte Ammoniaklösung eintropfen, wobei wir ununterbrochen rührten und auch dafür Sorge trugen, daß die Flüssigkeit stets alkalisch blieb. Der so gewonnene dunkelrote Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit kaltem, verdünntem Ammoniak ausgewaschen und hiernach im Exsiccator getrocknet. Als das Produkt dann zwei- oder dreimal mit kaltem, wasserfreiem Äther verrieben wurde, nahm dieser eine tief gelbe Farbe an, während die anfangs klebrige Masse hart wurde und einen heller gefärbten, vorwiegend aus Phenolphthalein bestehenden Rückstand hinterließ. Beim Verdunsten der Ätherlösung im Vakuum hinterblieb hiernach eine glänzend orangefarbene Substanz, welche durch Wiederholung der Extraktion mit kaltem Äther noch weiter gereinigt werden konnte. Der Ester bildete dann eine glänzend orangefarbene, glasartige Masse, die allmählich krystallinisch wurde und sich beim Stehen im Exsiccator in orangefarbene, prismatische Nadeln verwandelte.

Bei den Methoxylbestimmungen nach Zeisel gaben Präparate verschiedener Darstellungen die folgenden Zahlen:

$C_{19}H_{13}O_2(COOCH_3)$ . Ber.  $CH_3$  4.52. Gef.  $CH_3$  4.42, 4.68, 4.32.

In völlig trockenem Zustande läßt sich der freie Ester unverändert aufbewahren; auch die orangefarbene Lösung in Alkohol ist gut halt-

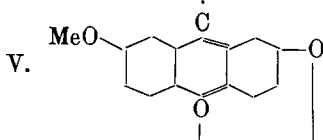
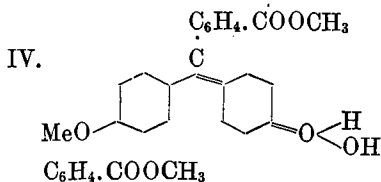
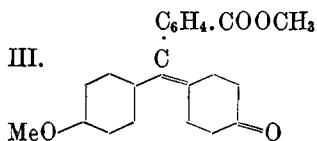
<sup>1)</sup> Die scharlachrote Substanz, welche auf diesem Wege aus dem Phenolphthalein erhalten und als der freie Ester beschrieben worden war, hat sich inzwischen als das Chlorid dieses Esters zu erkennen gegeben. Auch die Methoxylbestimmung steht in besserem Einklang mit der Formel:

$C_{19}H_{13}O_2(COOCH_3).HCl$ . Ber.  $CH_3$  4.07. Gef.  $CH_3$  4.09.

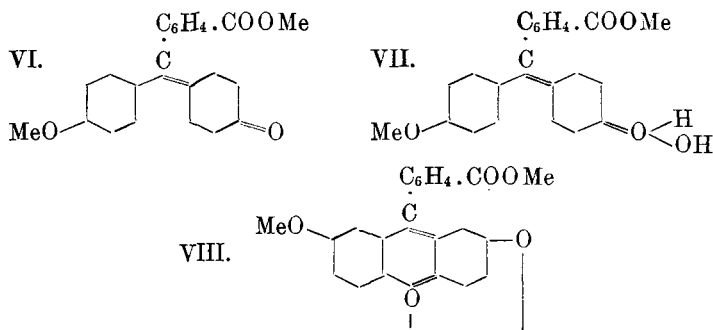
bar, wobei jedoch vorausgesetzt werden muß, daß sie vollständig neutral ist. Fügt man Salzsäure zur alkoholischen Lösung, so nimmt diese eine scharlachrote Färbung an, welche auf die Bildung des Hydrochlorids zurückzuführen ist; aber in dem Maße, wie die alsbald beginnende Verseifung voranschreitet, tritt wieder allmähliche Entfärbung ein. Bei dieser Verseifung bildet sich Phenolphthalein — ein Beweis, daß die Methylgruppe des Esters an das Carboxyl gebunden war. Aller Erwartung entgegen, erwies sich der Ester als in Alkalien löslich; die hierbei auftretende violettrote Färbung ist der beim Phenolphthalein selbst zu beobachtenden ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch die reinere und mehr violette Nuance. Daß dieser Lösungsvorgang von keiner Verseifung begleitet ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei unmittelbar darauf folgendem Ansäuern der orangefarbene Methylester zurückgewonnen wird. Läßt man aber die Lösung zunächst einige Zeit stehen oder erwärmt sie gelinde, so beginnt die Verseifung, und beim Ansäuern fällt dann ein weißer, aus Phenolphthalein bestehender Niederschlag aus.

Der Hydrochinonphthalein-methylester zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, obgleich die Alkalisalze in diesem Fall weniger beständig sind. Wird das Esterchlorid mit überschüssigem Alkali behandelt, so entsteht eine bläulichpurpurne Flüssigkeit, deren Nuance weit glänzender und intensiver ist, als die von alkalischen Lösungen des Hydrochinonphthaleins selbst. Säuert man ohne Verzug mit Salzsäure an, so wird das Esterchlorid regeneriert; hat aber die alkalische Flüssigkeit zuvor einige Zeit gestanden, so gewinnt man beim Ansäuern nur das farblose Hydrochinonphthalein.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Methylgruppe wohl zweifellos an das Carboxyl gebunden ist, müssen wir den Schluß ziehen, daß in diesen gefärbten Salzen das Alkalimetall ein Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetzt. Es kommen demgemäß als Ausdruck für die Konstitution der Estersalze die Formeln III—V in Betracht:



Während für die Salze der Hydrochinonphthaleinester allein die Formel V möglich ist, bleibt bei den Phenolphthaleinestersalzen zunächst die Wahl zwischen den Formeln III und IV offen; von diesen beiden bevorzugen wir jedoch die letztere, da sie einen besseren Ausdruck für die zwischen den beiden Klassen von Salzen bestehende Ähnlichkeit darbietet, die hier besonders im Vorhandensein eines Oxoniumsauerstoffs in beiden Formeln zum Ausdruck gelangt. Sieht man diese Auffassung als zutreffend an, so ergibt sich dann zwanglos der weitere Schluß, daß die gefärbten Salze des freien Phenolphthaleins und Hydrochinonphthaleins, bei welchen bereits die Ähnlichkeit der Farbe auf eine Analogie in der Struktur hindeutet, die Formeln VI oder VII, bezw. VIII haben müssen.

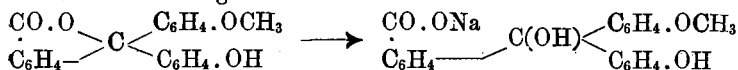


Diese Schlußfolgerungen gewinnen durch das Verhalten der Estersalze und der sich von den freien Phthaleinen ableitenden Salze, gegen überschüssiges kaustisches Kali und gegen Alkohol eine wertvolle Stütze. Während, wie seit langem bekannt ist, der Zusatz von überschüssigem kaustischem Alkali eine völlige Entfärbung der Phthaleinsalze zur Folge hat, läßt sich bei den Estersalzen keine derartige Wirkung erkennen; diese bleiben vielmehr — abgesehen davon, daß sich die Nuance der Lösung etwas mehr nach Blau hin verschiebt — unangegriffen. Ein ähnlicher Unterschied tritt in der Einwirkung des Alkohols zutage. Während z. B. eine ammoniakalische Lösung des Phenolphthaleins oder Hydrochinonphthaleins auf Zusatz von Alkohol infolge von Wasserabspaltung und Bildung des Lactons sogleich entfärbt wird, ruft ein Zusatz vom gleichen Agens in den Lösungen der Ester lediglich eine Vertiefung der Nuance hervor<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Mit Rücksicht auf seine Beständigkeit gegen Alkalien und Alkohol ist der Phenolphthaleinester ein weit besserer Indicator für die Zwecke der Alkalimetrie als das Phenolphthalein selbst, und zwar besonders dann, wenn — wie beispielsweise bei der Analyse von Seifen — die Titrationsen in alkoholischer Lösung vorgenommen werden müssen.

Um nun diese Schlußfolgerungen noch einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, haben wir das Verhalten der lactoiden Mono- und Dimethylester sowohl des Phenolphthaleins wie auch des Hydrochinonphthaleins bei der Esterifizierung geprüft. Die hierbei gewonnenen Resultate bestätigen die oben entwickelten Ansichten in jeder Hinsicht. Aus den schon mitgeteilten Formeln ließ sich entnehmen, daß die lactoiden Monomethylester der beiden Phthaleine, da in den chinoid gebauten Substanzen kein Phenolhydroxyl vorhanden ist, als solche nicht zur Bildung gefärbter Salze mit Alkalien befähigt sein und auch in Alkalien unlösliche Ester liefern würden. Der Versuch hat tatsächlich in diesem Sinne entschieden.

Die beiden lactoiden Monomethylester sind bereits von R. Meyer und Spengler<sup>1)</sup> — allerdings nicht in völlig reinem Zustande — dargestellt worden. Die Genannten beschreiben den lactoiden Monomethylester des Phenolphthaleins als eine farblose krystallinische Substanz vom Schmp. 141—142°, die sich in Alkalien mit zwar ebenfalls roter, jedoch weniger intensiver Farbe löst, als das freie Phthalein. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Äther, sowie aus Xylol erhielten wir die Substanz in flachen, farblosen Nadeln, die bei 148—149° flüssig wurden. Ähnlich wie manche andere Derivate des Phenolphthaleins zeigt dieser Ester die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes: Die nach dem erstmaligen Schmelzen glasartig wieder erstarrte Masse verflüssigt sich nunmehr bereits bei 80°. Die schon annähernd reine Substanz wird von Alkalien mit nur sehr schwach roter Farbe aufgenommen, deren Auftreten jedoch augenscheinlich nur darauf zurückzuführen ist, daß die Probe noch eine Spur Phenolphthalein enthält, denn je weiter die Reinigung getrieben wird, um so mehr verblaßt diese Färbung. Es scheint demnach, als ob dieser Äther von Alkalien direkt in das farblose Carbinolsalz umgewandelt wird:



Der lactoide Monomethylester des Hydrochinonphthaleins bildet nach R. Meyer und Spengler farblose, aus Nadeln bestehende Aggregate vom Schmp. 130—134° und wird von Sodalösung mit violetter Farbe aufgenommen. Wir haben die gleiche Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in farblosen Prismen gewonnen, die Krystallbenzol enthielten und sich bei 118—122° verflüssigten. Nachdem das Benzol durch Trocknen bei 100° entfernt worden war, schmolz die Substanz bei 107—109°. Ebenso wie das Methylphenolphthalein besitzt dieser Ester wahrscheinlich zwei Schmelzpunkte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 1328 [1905].

Die Reinheit des Präparates wurde durch die folgende Methoxylbestimmung nach Zeisel sichergestellt:

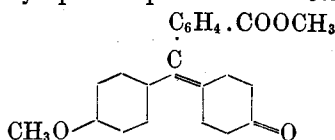
$C_{20}H_{11}O_4(OCH_3)$ . Ber.  $CH_3$  4.34. Gef.  $CH_3$  4.39, 4.19, 4.46.

Entgegen den Beobachtungen von Meyer und Spengler fanden wir, daß sich die Substanz in Alkalien farblos löst unter direkter Bildung der ungefärbten Carbinolsalze.

Diese Feststellungen befinden sich in völliger Übereinstimmung mit solchen von Nietzki und Burckhardt<sup>1)</sup> beim Tetrabrom-phenolphthalein, die gefunden haben, daß der chinoider Ester dieser Verbindung, der sich durch Oxydation des entsprechenden Phthalins erhalten ließ, tief gefärbte (blaue) Alkalisalze bildet, während der lactoide Ester von Alkalien farblos aufgenommen wird.

Der

Monomethyl-phenolphthalein-methylester,



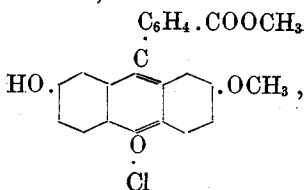
wurde aus dem lactoiden Monomethylester in ganz ähnlicher Weise dargestellt wie der Ester des Phenolphthaleins selbst. Der ätherische Auszug aus dem Rohprodukt war gelb gefärbt und hinterließ beim Verdampfen den Ester als eine orangerote feste Masse. Diese ist etwas weniger beständig als der chinoider Ester des Phenolphthaleins selbst, von welchem er sich des weiteren auch durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet.

$C_{19}H_{13}O(OCH_3)(COOCH_3)$ . Ber.  $CH_3$  8.67. Gef.  $CH_3$  7.54.

Durch Erhitzen mit Alkalien wird der Ester verseift und bildet dann eine farblose Lösung, aus der sich beim Ansäuern der ursprüngliche lactoide Methylester ausscheidet.

Der

Monomethyl-hydrochinonphthalein-methylester, wird in Form seines Chlorids,



erhalten, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas durch eine Lösung des lactoiden Monomethylesters in Methylalkohol hindurchleitet. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 175 [1897].

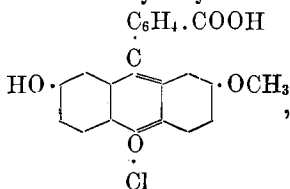
tiefrote Flüssigkeit scheidet dann beim Stehen rote Tafeln des Salzes aus, die man mit trockenem Äther wäscht. Beim Aufbewahren verliert das Produkt, wie die Analysen erkennen lassen, rasch Methylchlorid, und zwar fielen die Resultate der Zeiselschen Methoxylbestimmung um so niedriger aus, je länger das Präparat bereits gestanden hatte:

$C_{19}H_{11}O_2Cl(OCH_3)(COOCH_3)$ . Ber.  $CH_3$  7.56, Cl 8.95.  
Gef. » 7.45, 6.75, 6.85, » 6.88, 5.51.

Das Esterchlorid ist in Wasser etwas löslich unter Bildung einer orangeroten Flüssigkeit. Von wäßrigen Alkalien wird es nicht aufgenommen, beim Erhitzen aber verseift unter Rückbildung des ursprünglichen lactoiden Monomethylesters.

Das entsprechende

Chlorid des Monomethyl-hydrochinonphthaleins,

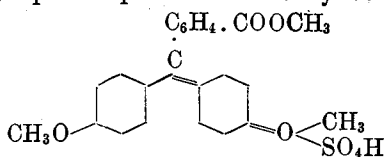


gewinnt man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Eisessiglösung des lactoiden Monomethylesters. Es bildet schimmernde, dunkelrote Krystalle, die, ähnlich wie das Hydrochlorid des Hydrochinonphthaleins selbst und entgegen dem Verhalten des Esters, von Wasser oder feuchtem Äther momentan entfärbt und zersetzt werden.

Im Anschluß an diese Versuche ist es uns dann auch gelungen, die chinoiden Methylester sowohl aus dem Dimethylphenol als auch dem Dimethylhydrochinonphthalein darzustellen. Wie sich theoretisch bereits voraussehen ließ, sind diese Verbindungen nur in der Form von Salzen existenzfähig und werden, sobald man sie ihrer Säurereste beraubt, sofort verseift und entfärbt.

Das

Dimethyl-phenolphthalein-methylester-sulfat,

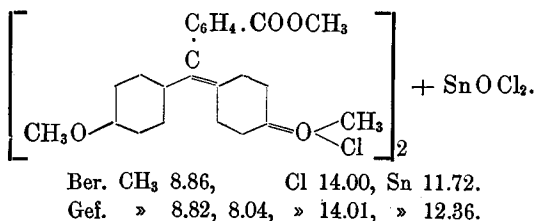


wurde in der Weise dargestellt, daß man einen Strom von Chlorwasserstoffgas durch eine methylalkoholische Lösung des lactoiden Dimethylesters hindurchleitete, welche 100-prozentige Schwefelsäure enthielt. Als die so gewonnene dunkelrote Flüssigkeit dann in Wasser

eingegossen wurde, schied sie einen scharlachroten, jedoch sich rasch entfärbenden Niederschlag ab. Größere Beständigkeit des Produktes ließ sich erreichen, wenn man das Reaktionsgemisch in kalte, konzentrierte Salzsäure eingoß, die entstehende Fällung mit der gleichen Säure auswusch und dann rasch zwischen Papier abpreßte. Eine gleichzeitig mit der feuchten Substanz ausgeführte Bestimmung der Methylgruppen und des beim Trocknen eintretenden Gewichtsverlustes ergab das folgende, auf die trockne Verbindung berechnete Resultat:

$C_{19}H_{13}(SO_4H)(OCH_3)_2(COOCH_3)$ . Ber.  $CH_3$  9.82. Gef.  $CH_3$  8.85.

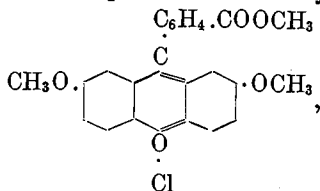
Bequemer kann man den Ester mittels des Zinndoppelsalzes ab scheiden, welches stabiler als das Sulfat ist. Das neue Doppelsalz wurde wie folgt dargestellt: Dimethyl-phenolphthalein wurde in Methylalkohol gelöst und wasserfreies Zinnchlorid allmählich hinzugegeben, wobei man auf dem Wasserbade erwärmte und gleichzeitig einen Strom trocknen Salzsäuregases einleitete. Nachdem die dunkelrote Flüssigkeit dann über Nacht gestanden hatte, wurde sie, unter äußerer Kühlung mit Eis, langsam in konzentrierte Salzsäure eingegossen. Der sich hierbei ausscheidende, glänzend rote Niederschlag bestand aus dem Zinndoppelsalz; er wurde abfiltriert, gut mit kalter, konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und schließlich getrocknet. Bei der Analyse gab er auf die nachstehende Formel stimmende Zahlen:



Das Salz wird von kaltem Wasser allmählich, von warmem rascher entfärbt; auch Alkalien und Alkohol entfärben es schnell. In allen diesen Fällen tritt Verseifung unter Rückbildung des lactoiden Dimethylesters ein, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

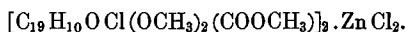
Das

Dimethyl-hydrochinonphthalein-methylester-chlorid,



bildet sich bereits beim Durchleiten von trockenem Salzsäuregas durch Methylalkohol, in welchem der lactoide Dimethylester des Hydro-

chinonphthaleins suspendiert ist; vollständig wird die Esterifizierung allerdings nur dann, wenn man gleichzeitig ein wasserentziehendes Mittel hinzugibt. Die sich unter diesen Bedingungen bildende dunkelrote Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser oder konzentrierte Salzsäure eine gefärbte Flüssigkeit, aus der das Produkt infolge seiner großen Löslichkeit nicht isoliert werden konnte. Schließlich gelang aber die Abscheidung des Esters unter Zuhilfenahme des Chlorzink-Doppelsalzes, das zwar in Wasser ebenfalls erheblich löslich ist, aus einer solchen Lösung aber durch Sättigen derselben mit Salz gefällt werden kann. Wir arbeiteten demgemäß wie folgt: 2 g des Dimethylesters wurden in 40 ccm Methylalkohol suspendiert, 100-prozentige Schwefelsäure hinzugefügt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff durch das Gemisch geleitet. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen blieb das dunkelrote Liquidum über Nacht stehen und wurde dann in eine gesättigte Kochsalzlösung eingegossen. Von kleinen Mengen eines bräunlichen Niederschlages wurde abfiltriert und hiernach das rote Filtrat, welches das Esterchlorid enthielt, mit einer starken Lösung von Chlorzink versetzt. Hierbei schied sich das orangerote Zinkdoppelsalz aus, das zuerst mit Salzlösung und dann mit einer beschränkten Menge Wasser ausgewaschen wurde. Das so erhaltene Produkt (Präparate aus mehreren Einzelversuchen) gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse die folgenden Resultate:



Ber.  $\text{CH}_3$  9.40,      Zn 6.79,      Cl 14.83.

Gef. » 9.70, 9.02, » 7.50, 7.54, » 14.46, 14.42, 14.48, 14.43.

Das Doppelsalz wird von kaltem Wasser leicht aufgenommen unter Bildung einer orangefarbenen Lösung von ziemlicher Beständigkeit. Auf Zusatz von Alkalien entfärbt sich die Flüssigkeit momentan, und es fällt der lactoide Dimethylester aus, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden kann.

Die leichte Löslichkeit dieses Trimethylderivats in Wasser und seine im Vergleich zu der geringen Beständigkeit des entsprechenden Phenolphthaleinderivates erhebliche Stabilität sprechen sehr zugunsten der weiter oben gemachten Annahme, daß es sich hier um Oxoniumsalze und Verbindungen von orthochinoider Struktur handelt; im übrigen läßt sich auch kaum eine andere Formel aufstellen, die mit den experimentellen Ergebnissen genügend im Einklang steht. Gibt man dies als richtig zu, so folgt zweifellos eine analoge Konstitution auch für die anderen gefärbten Derivate der beiden Phthaleine. Auch erkennt man klar, daß ein enger Parallelismus zwischen den Estern und Salzen dieser Phthaleine und denen des Fluoresceins besteht, und daß kein

Grund mehr vorhanden ist, die chinoide Struktur in dem ersten Fall zu verwerfen, während man sie in dem letzteren annimmt, oder auch das Eintreten tautomerer Umwandlungen in der ersten Reihe in Zweifel zu stellen, während man es in der zweiten Reihe zugibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leeds, Universität, Abteilung für Farbenchemie und Färberei.

**533. A. Ladenburg: Noch ein Wort über das Isoconiin.  
14. Mitteilung über den asymmetrischen Stickstoff<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Mein Assistent Hr. Dr. Löffler hat in seiner Habilitationsschrift u. a. gezeigt, daß durch Wasserentziehung aus dem Conhydrin eine Base gewonnen wird, die er aus verschiedenen triftigen Gründen als Allylpiperidin betrachtet und die in Bezug auf Siedepunkt und Eigenschaften ihrer Salze große Ähnlichkeit mit Coniin zeigt, die sich aber durch ihr Reduktionsvermögen dem Permanganat gegenüber, durch ihr viel höheres optisches Drehungsvermögen und auch durch ihre Zusammensetzung von diesem unterscheidet. Merkwürdig ist, daß diese Base durch Natrium und Alkohol nicht verändert wird.

Löffler stellte nun die Ansicht auf, bei der Synthese des Coniins aus Allylpyridin könnten sich kleine Mengen von Allylpiperidin bilden, welche dem synthetischen Coniin beigemengt seien und das höhere Drehungsvermögen desselben dem natürlichen Coniin gegenüber veranlassen.

Ogleich mein synthetisches Coniin in schwefelsaurer Lösung auf Permanganat nur wenig energischer einwirkte als natürliches Coniin (sie reduzierte den ersten Tropfen Permanganat sofort, dann aber langsam), so schien es mir doch notwendig, um jeden Einwand gegen die Existenz des Isoconiins zu zerstören, dieses in einer Weise zu gewinnen, welche das Auftreten von Allylpiperidin ausschließt. Eine solche Methode ist bekannt, und ich habe sie früher angewandt, um Tropin in Tropan zu verwandeln<sup>2)</sup>. Sie besteht in der Behandlung des Alkins

<sup>1)</sup> Die früheren Abhandlungen finden sich in diesen Berichten: **26**, 854 [1893]; **27**, 853, 858, 859, 3062 [1894]; **28**, 163 [1895]; **29**, 422, 2706, 2710 [1896]; **30**, 1582 [1897]; **34**, 3416 [1901]; **36**, 3694 [1903]; **37**, 3688 [1904]; **39**, 2486 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **217**, 74 und diese Berichte **16**, 1408 [1883].