

	Gefunden	Berechnet
C	78.28 pCt.	78.26 pCt.
H	6.55 -	6.52 -

und eine bei 157° schmelzende Base. Letztere ist nicht, wie Struve annimmt, ein Diamidodiphenyl, sondern Diamidfluoren¹⁾.

	Berechnet	Gefunden
C	79.59 pCt.	79.45 pCt.
H	6.12 -	6.44 -

Mit salpetriger Säure entsteht Fluoren.

Hiermit hoffe ich nun bewiesen zu haben, dass Diamidodiphensäure aus Diphensäure (aus Dinitrodiphensäure) mit der aus Metanitrobenzoesäure identisch ist.

Da nun aber beim Erhitzen derselben mit Kalk etc. unter Abspaltung von Kohlensäure Benzidin entsteht, und letzteres Diparamidodiphenyl ist, so folgt, dass die Diamidodiphensäure Diparamidodiorthocarboxyldiphenyl und dass das Phenanthren Diorthodiphenylenacetylen ist.

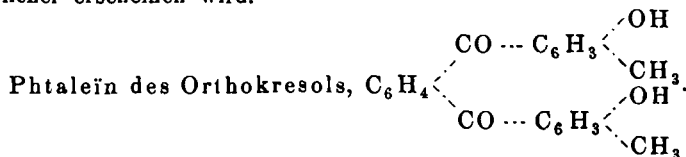
Ausführliche Mittheilungen über die vorstehenden Versuche werden theilweise nächstens in den Annalen der Chemie veröffentlicht werden.

Strassburg i. E., den 31. Januar 1879.

65. Georg Fraude: Ueber das Phtalein des Orthokresols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem sind die Resultate einer Arbeit über die Phtaleinverbindungen des Orthokresols kurz zusammengestellt, welche im Anschluss an die Baeyer'schen Untersuchungen über die Phtaleine unternommen worden ist, und demnächst in Liebig's Annalen ausführlicher erscheinen wird.



Das zu den Versuchen dienende Orthokresol wurde gewonnen aus einem aus der Weiler'schen Fabrik stammenden, ziemlich reinen Orthotoluidin, welches nochmals dem Bindschädler'schen Reinigungsverfahren unterworfen wurde. Aus $3\frac{1}{2}$ kg Rohmaterial wurden circa 1300 g reines Orthokresol erhalten.

Zur Darstellung des Phtaleins werden 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 2 Th. Zinntetrachlorid 8–10 Stunden auf 120° erhitzt.

¹⁾ Ueber diese Base werden in kurzer Zeit nähere Angaben gemacht werden.

Die Schmelze wird durch überhitzten Wasserdampf von unzersetztem Kresol befreit und in Natronlauge gelöst, aus der unfiltrirten Lösung mit Salzsäure gefällt, nochmals in Natronlauge gelöst, filtrirt und wiederum mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in Alkohol, kocht längere Zeit mit Kohle und lässt die filtrirte Lösung in sehr viel Wasser tröpfeln. Nach längerem Stehen setzt sich das Phtaleïn in fleischroth gefärbten Krystallkrusten ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe. Schmp. 213—214°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	76.2 pCt.	76.3 pCt.
H	5.3 -	5.2 -

Beim längeren Erwärmen des Phtaleïns für sich oder mit Phtalsäureanhydrid mit grossem Ueberschuss von Schwefelsäure auf 160° werden Anthrachinonderivate gebildet.

Dem Essigsäureanhydrid und dem Benzoylchlorid gegenüber verhält es sich wie das Phenolphtaleïn: es werden bei längerem Kochen die Diacet- resp. Dibenzoylverbindungen gebildet.

Diacylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4 (C_2H_3O)_2$.

Wird erhalten durch mehrstündiges Kochen des Phtaleïns mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Flüssigkeit wird mit dem 5—6fachen Volum Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Die Acetverbindung scheidet sich in blendend weissen, amorphen Massen aus, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Aceton. Schmp. 73—75° C. Die Analyse eines mehrfach gereinigten Präparates ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72.12 pCt.	72.55 pCt.
H	5.00 -	5.10 -

Dibenzoylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4 [C_7H_5O]_2$.

Es bildet sich, wenn Phtaleïn längere Zeit mit Benzoylchlorid gekocht wird. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Produkt mit Wasser ausgekocht und mit verdünnter Sodalösung 24 Stunden stehen gelassen. Das getrocknete Rohprodukt, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, liefert glänzende, kleine Prismen, welche an der Luft unter Verlust von Benzol verwittern. Schmp. 195—196°. Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	78.0 pCt.	77.9 pCt.
H	4.9 -	4.7 -

Einwirkung von Brom auf das Phtalein des Orthokresols.

Aus der Untersuchung von Baeyer ist bekannt, dass das Phenolphtalein bei der Einwirkung von Brom hauptsächlich ein Tetrasubstitutionsprodukt liefert. Das Kresolphtalein zeigt dem Brom gegenüber ein etwas abweichendes Verhalten.

Je nach der Menge des angewandten Broms resultiren im Wesentlichen 2 Körper. Bei Anwendung geringer Mengen Brom erhält man ein wahres Substitutionsprodukt des Phtaleins und zwar ein Dibromkresolphtalein. Es wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, dass die CH_3 -Gruppe denselben Platz in den der Substitution zugänglichen Ringen einnimmt, wie eines der Bromatome im Tetraphenolphtalein. Aehnliche Erfahrungen macht man bei der Nitrirung, wo beim Kresolphtalein ein Disubstitutionsprodukt gebildet wird, während beim Phenolphtalein höhere Produkte entstehen.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaction bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom. Es wird hierbei ein Kresolrest des Phtaleins als Bromkresol abgespalten, und man erhält einen Körper, der einer anderen Klasse von Verbindungen angehört, deren zuerst bekannter Repräsentant das von A. Baeyer ¹⁾ dargestellte Mono-

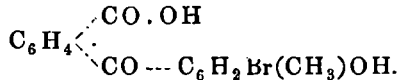
resorcinphtalein, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \end{matrix}$, ist.

Dibromorthokresolphtalein, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$.

Man löst Phtalein in 10 Theilen Alkohol und tröpfelt allmählig 1 Theil Brom hinzu. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird vom Brom und sich durch secundäre Zersetzung bildenden Bromkresol durch Wasserdampf befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es löst sich in verdünnten, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit blauer Farbe. Schmp. 255°C . Beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 150° wird es in Monobrommethyl-oxyanthrachinon verwandelt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	52.0 pCt.	52.3 pCt.
H	3.4 -	3.1 -
Br	32.0 -	31.7 - .

Einfach gebromtes Monoorthokresolphtalein,



Man erhält es, wenn man zu einer Lösung von 1 Th. Phtalein in 10 Th. Alkohol allmählig ein Gemisch von 6 Th. Brom und 6 Th.

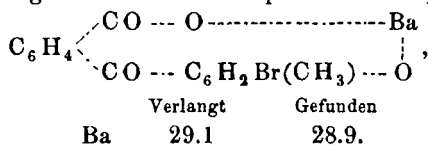
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, S. 23.

Eisessig bringt. Nach mehrtägigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt, ausgesaugt und mit Aether gewaschen. Die fast weissen, kleinen, prismatischen Krystalle werden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper löst sich farblos in verdünnten Alkalien. Durch Erwärmen mit überschüssiger conc. Schwefelsäure auf 130—140° wird er sehr glatt in Methylbromoxyanthrachinon übergeführt. Beim Schmelzen mit Pyrogallol oder Resorcin erhält man Körper, die sich mit dunkelrother Farbe in Natronlauge lösen, durch Zinkstaub in dieser Lösung reducirt werden und die Phtalidinreaction geben. Man hat es hier jedenfalls mit den gemischten Phtaleinen zu thun. Schmelzp. 228° C. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	53.6	53.7
H	3.6	3.2
Br	23.6	23.8.

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde das Barytsalz dargestellt und die Wirkung des Phosphorpentachlorids studirt. Das Barytsalz wird erhalten, wenn das Monophtalein in Barytwasser gelöst und überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt wird. Beim Abdampfen erhält man kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Das einfach gebromte Monokresolphtaleinbarium,



Die Wirkung des Phosphorpentachlorids beginnt schon bei 70°. Man verreibt 3 Theile des Monophtaleins mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid und erhitzt 2 Stunden auf 120°. Nach dem Erkalten wird mit Aether extrahirt und die Aetherlösung in flachen Gefässen auf Wasser gegossen. Es setzt sich ein Oel ab, das allmählig zu einem festen Körper erstarrt, der aus Eisessig umkrystallisirt wird. Derselbe ist Brommonokresolphtaleinchlorid, C₁₅H₁₀O₃BrCl. Schmp. 208°.

	Gefunden	Berechnet
C	50.2 pCt.	50.9 pCt.
H	3.0 -	2.8 -

Dinitroorthokresolphtalein.

Löst man Phtalein in 80—100facher Menge conc. Schwefelsäure und giebt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so geht die dunkelorange-rothe Farbe plötzlich in gelb über.

Man giesst in Wasser und krystallisirt die sich ausscheidenden Flocken aus Alkohol um. Mit grösster Leichtigkeit erhält man dieses Produkt ausserdem, wenn man in eine ätherische Phtaleinlösung sal-

petrige Säure leitet. Es scheidet sich das Nitroprodukt sofort kristallisirt aus. Schmp. 240°.

	Gefunden	Berechnet
N	6.9 pCt.	6.4 pCt.

Kocht man Dinitroptaleïn einige Zeit mit Natriumsulphhydrat, so wird es reducirt. Das hierbei entstehende Amidoptaleïn, ein in mehrfacher Beziehung interessanter Körper, wurde nicht näher untersucht.

Antrachinonderivate.

Methyloxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$. 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 100 Th. conc. Schwefelsäure werden sehr langsam auf 160° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, die Lösung in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt und nach dem Trocknen mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers wird das Rohprodukt in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Durch Sublimation erhält man ein reines Präparat in goldgelb glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen.

Es löst sich in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe ohne Lacke zu geben, analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Es lässt sich ferner aus dem Phtaleïn selbst darstellen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.57 pCt.	75.6 pCt.
H	4.31 -	4.2 - .

Brommethyloxyanthrachinon, $C_{15}H_9BrO_3$.

4 Th. Dibromptaleïn, 1 Th. Phtalsäureanhydrid, 100 Th. conc. Schwefelsäure werden 5—6 Stunden auf 150° erhitzt, die Flüssigkeit in Wasser gegossen und die sich ausscheidenden Flocken ähnlich behandelt, wie es beim Methyloxyanthrachinon angegeben ist. Schmp. 205°.

	Gefunden	Berechnet
Br	24.9 pCt.	25.2 pCt.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$.

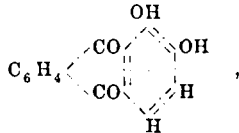
Wird aus dem Methyloxyanthrachinon durch längeres Erwärmen bei 200° C. mit überschüssigem Kali erhalten. Man löst die Schmelze in Wasser und fällt durch Salzsäure unreines Alizarin, welches mit Aether extrahirt wird. Nach Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man durch Sublimation ein reines Präparat in glänzenden, dunkel orangefarbenen Nadeln. Auf gleiche Weise wird es aus dem Monobrommethyloxyanthrachinon erhalten. Schmp. 250—252°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	70.42 pCt.	70.8 pCt.
H	3.9 -	3.9 - .

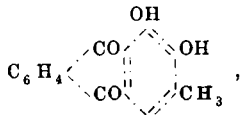
Es ist identisch mit dem dem zuerst von Otto Fischer¹⁾ aus dem Methylantrachinon dargestellten.

Theoretisches.

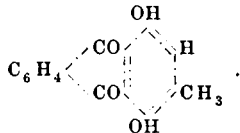
Die Synthese des Methylalizarins einerseits aus dem Methoxy-anthrachinon, andererseits aus dem Brommethoxyanthrachinon gestattet nun bestimmte Schlüsse für die Stellung der einzelnen Gruppen in dem einen Ring der Anthrachinonderivate zu ziehen. Geht man aus von der Baeyer'schen Formel des Alizarins,



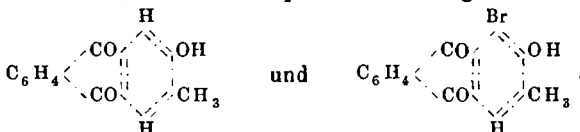
so wird die Constitution des Methylalizarins ausgedrückt durch die Formel:



da kein Grund dafür spricht, dass in dem Methylderivat, welches die grössten Aehnlichkeiten mit dem gewöhnlichen Alizarin besitzt, die gegenseitige Stellung der Hydroxylgruppen zu den Ketongruppen eine andere ist. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der von Nietzky²⁾ für das Methylchinizarin aufgestellten Formel. Derselbe erhielt dasselbe durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Tolhydrochinon und drückt die Constitution desselben mit Zugrundelegung der Baeyer'schen Chinizarinformel folgendermassen aus:



Durch die Feststellung der Formel des Methylalizarins erhält man ferner Aufschluss über die Constitution des Methoxyanthrachinons und seines Bromderivates, welche consequenterweise ausgedrückt wird durch



Man kann ferner einen Rückschluss ziehen für die Stellung der OH-Gruppe im gewöhnlichen und im Erythrooxyanthrachinon. Das von mir dargestellte Methylderivat ist in seinem ganzen

¹⁾ Diese Berichte VIII, 676.

²⁾ Ebendasselbst X, 2014.

Verhalten analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Dieses sowohl wie das rothe liefern das gleiche Alizarin. Im gewöhnlichen würde sich daher die Hydroxyl- zu einer Ketongruppe in der Metastellung befinden, im Erythrooxyanthrachinon in benachbarter Stellung. Es wird diese Auffassung bestätigt durch die¹⁾ Liebermann'sche Synthese des Erythrooxyanthrachinons aus dem Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_2$. Durch Oxydation dieses Körpers wird das Erythroderivat erhalten. Das Oxyhydroanthranol wurde erhalten durch Reduction des Chinizarins.

Vergegenwärtigt man sich, dass das Methyloxyanthrachinon ebenfalls aus dem Phtalein, das Brommethyloxyanthrachinon aus dem Dibromphtalein dargestellt werden kann, und dass besonders der Uebergang des Monophtaleins in das entsprechende Anthrachinonderivat ein ganz glatter ist, so lassen sich auch Schlüsse ziehen auf die Constitution des Phtaleins selbst und seines Bromderivates. Es bleiben allerdings noch zwei Möglichkeiten, entweder steht die Methylgruppe zur Ketongruppe in der Meta- und das Hydroxyl in Parastellung oder umgekehrt das Methyl in der Para- und das Hydroxyl in der Metastellung. Im Bromphtalein befindet sich das Brom zum Hydroxyl stets in der Orthostellung.

Phtalin-, Phtalidin- und Phtalideinverbindungen des Orthokresols.

Orthokresolphtalin, $C_{22}H_{20}O_4$.

Durch mehrstündiges Kochen einer alkalischen Phtaleinlösung mit Zinkstaub erhalten. Man gießt nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure, filtrirt und löst das ausgeschiedene Phtalin in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird in viel Wasser gegossen und das sich allmählig flockig absetzende Phtalin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen bei 150° wurde es analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	75.26 pCt.	75.86 pCt.
H	6.19 -	5.74 -

Schmp. $214-215^{\circ}$.

Dibromorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}Br_2O_4$,

wird durch Kochen einer alkalischen Lösung des Bromphtaleins mit Zinkstaub oder durch directe Bromirung des Phtaleins erhalten. Man löst 1 Th. Phtalin in 10 Th. Alkohol und giebt langsam 1 Th. Brom hinzu. Schmp. 236° .

	Gefunden	Berechnet
C	51.9 pCt.	52.1 pCt.
H	3.7 -	3.5 -
Br	31.6 -	31.6 -

¹⁾ Diese Berichte X, 611 und XI, 1611.

Diacetylorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$,
 wird erhalten durch Kochen des Phtalins mit einem geringen Ueber-
 schuss von Essigsäureanhydrid. Man gießt in Wasser, extrahirt mit
 Aether, lässt die Lösung über Wasser verdampfen und krystallisirt
 das sich ausscheidende Rohprodukt mehrmals aus Aceton um. Kry-
 stallinisches, weisses Pulver, Schmp. 138—140°.

	Gefunden	Berechnet
C	71.1 pCt.	72.2 pCt.
H	5.8 -	5.5 -

Orthokresolphtalidin und -phtalidein.

Das Phtalidin wird erhalten, wenn das Phtalin mit concentrirter
 Schwefelsäure verrieben wird. Beim Eingiessen der Schwefelsäure-
 lösung in Wasser scheidet sich das Phtalidin in grüngelben, amorphen
 Massen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigt
 die Lösung die charakteristische, schöne, grüne Fluorescenz.

Eine alkalische Lösung des Phtalidins wird bei längerem Stehen
 an der Luft oxydirt. Durch Säuren wird das entstandene Phtalidein
 in rostfarbenen Flocken abgeschieden. Ebenfalls erhält man es nach
 den von A. Baeyer für die entsprechende Phenolverbindung gegebenen
 Vorschriften. Die geringsten Mengen färben conc. Schwefelsäure tief
 violett.

66. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure¹⁾.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

V. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure.

Seite 134 der Berichte dieses Jahrgangs findet sich eine Notiz
 „über die Formel der Glyoxylsäure“. Der Inhalt derselben veranlasst
 mich, einer schon weit vorgeschrittenen, wenn auch noch nicht ab-
 geschlossenen Untersuchung Einiges zu entnehmen und an dieser
 Stelle mitzuthemen.

Wird die kalte, concentrirte, wässrige Lösung der Glyoxylsäure mit
 verdünntem Ammoniak neutralisirt, die Lösung hierauf in den Ex-
 siccator gestellt, so scheidet sie nach einiger Zeit durchsichtige Kry-
 stalle aus, welche sich zu grossen Krusten vereinigen. Die Krystalle
 sind das Ammoniaksalz der Glyoxylsäure. Werden sie längere Zeit
 der Luft ausgesetzt, so färben sie sich etwas gelb. Das Salz löst
 sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral

¹⁾ Die einschlägige Literatur und einige weitere Erfahrungen, welche ich beim
 Wiederholen früher geschilderter Reactionen gesammelt habe, sollen in einer aus-
 führlichen Abhandlung eingehend berücksichtigt werden.