

diphenyl) und Oxyde (Kohlenoxyd und Kohlendioxyd) des Kohlenstoffs keinen analogen chemischen Bau besitzen, sondern gerade umgekehrt, namentlich auch mit Bezug auf die Zahl der Atome in ihrem Molekül, durchaus von einander abweichen.

328. Adolf Baeyer: Ueber das Phtalin und das Phtalidein des Phenols.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 11. August.)

Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenol-Phtaleins hat zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleine und die Anthrochinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe CO CO zu werfen. Zu gleicher Zeit hat das Gebiet dadurch eine solche Ausdehnung gewonnen, dass der Abschluss der Untersuchung über die Phtaleine wieder auf längere Zeit hinausgeschoben ist. Es mag hierdurch die vorläufige Natur dieser Mittheilung ihre Entschuldigung finden.

I. Gruppe des Phtaleins.

Phtalein des Phenols.

Zur Darstellung wurde die ursprünglich gegebene Vorschrift im Wesentlichen beibehalten. 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäure-Anhydrid und 4 Th. conc. Schwefelsäure werden 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgekocht, und der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst. Der hierbei unlöslich bleibende Theil, welcher das Anhydrid des Phenol-Phtaleins enthält, wird abfiltrirt. Aus der Lösung wird das Phtalein durch Essigsäure gefällt, etwas Salzsäure zugefügt und der erhaltene Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei sich das Phtalein als körnigkrystallinisches Pulver von weisser, in der Regel aber gelblicher Farbe abscheidet. Aus der wässrigen Mutterlauge, sowie aus Lösungen in überhitztem Wasser scheidet es sich in grösseren Krystallen ab. Hr. Groth hat die Güte gehabt darüber folgende Mittheilung zu machen: „Spiessige Krystalle, welche den optischen Eigenschaften nach triklinisch sind.“ Winkelmessungen sind von Hrn. Lehmann ausgeführt.

Rauchende Salpetersäure giebt in der Kälte ein Nitroprodukt, welches durch Zinn und Salzsäure in ein Amidophenolphtalein verwandelt

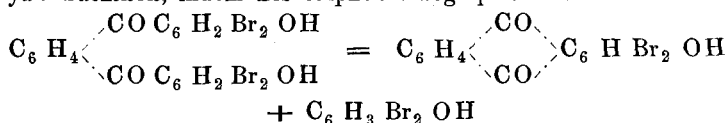
werden kann. Das salzsaure Salz desselben stellt farblose Krystalle dar, welche sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen, und giebt mit Schwefelsäure auf 170° erhitzt ein Anthrachinonderivat, welches gewöhnliches Alizarin zu sein scheint.

Tetrabromphenolphtaleïn.

Dies Substitutionsprodukt wird durch Zusammenbringen von Phenol-Phtaleïn mit überschüssigem Brom in der Kälte erhalten; besser folgendermassen: 5 Th. Phtaleïn in 20 siedenden Alkohol gelöst; zur heissen Lösung ein Gemisch von 10 Brom mit 10 Eisessig eingetragen. Der Körper krystallisirt in farblosen, kurzen Prismen; in Alkohol und Eisessig schwer löslich; in Alkalien löst er sich mit violetter Farbe, welche bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkali schnell verschwindet. Diese Erscheinung, welche auch das nicht bromirte Phtaleïn, aber in geringerem Grade zeigt, beruht vielleicht auf einer Wasser-Aufnahme seitens der CO-Gruppen. Die ebenso gefärbte ammoniakalische Lösung entfärbt sich nicht. Die Zusammensetzung ist: $C_{20} H_{10} Br_4 O_4$ gefunden C 38.12 H 1.65 Br 50.02, berechnet C 37.80 H 1.60 Br 50.50. Schmelzpunkt 220—230.

Bibromoxyanthrachinon.

Tetrabromphenolphtaleïn mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure 6—8 Stunden auf 145—150° erhitzt, giebt Bibromoxyanthrachinon, indem Bibromphenol abgespalten wird:



Aus der Schwefelsäure fällt Wasser einen grauen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in röthlich gelbe Nadeln verwandelt wird. Die Zusammensetzung ist: $C_{14} H_6 Br_2 O_3$, gefunden C 44.17 H 1.60, berechnet C 44.00 H 1.60. Der Körper schmilzt bei 207—208°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit röthlich-gelber Farbe ohne Fluorescenz; wird von Alkalien mit hellrothbrauner Farbe gelöst, Chlorbarium giebt damit einen rothbraunen Niederschlag. Bei starkem Erhitzen zersetzt er sich zum Theil unter Bildung eines gelben Sublimats.

Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 189—190° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Alizarin aus Bibromoxyanthrachinon.

Beim Schmelzen mit Aetznatron bei einer Temperatur von 200° färbt sich das Bibromoxyanthrachinon violett. Nachdem die Temperatur 2—3 Stunden auf dieser Höhe erhalten war, wurde die Schmelze

in Wasser gelöst und der durch Säurezusatz erhaltene gelbbraune Niederschlag mit Essigsäure-Anhydrid erhitzt. Auf diese Weise wurden gelbe Nadeln erhalten, die sich bei der Untersuchung als identisch mit der Acetylverbindung des gewöhnlichen Alizarins erwiesen. Der Körper ist bromfrei, hat die Zusammensetzung $C_{18} H_{12} O_6$; gefunden C 66.50 H 3.70, berechnet C 66.66 H 3.70. Der Schmelzpunkt wurde zwischen 182—184° gefunden, während die aus Alizarin dargestellte Acetylverbindung bei 179—183 schmilzt. Die Entstehung von Alizarin aus dem Bibromoxyanthrachinon ist wohl so zu erklären, dass zuerst gebildetes Bromalizarin das Brom gegen Wasserstoff austauscht.

Tetrabromphenolphtaleïn giebt mit wässrigem Ammoniak 6 Stunden auf 160 erhitzt einen schön krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper, gefunden C 38.60 H 2.05 N 3.52, der eine schwache Säure ist und mit salpetriger Säure eine sehr schön krystallisirte Substanz liefert. Das bei der Darstellung des ersteren erhaltene Bibromphenol sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, welche bei 55—56° schmelzen.

Hydrat des Phenol-Phtaleïns.

Schmilzt man Phenol-Phtaleïn mit Natronhydrat, so bildet sich das Phtalin, welches auch bei starker Hitze nicht zersetzt wird; schmilzt man dagegen das Phtaleïn mit der dreifachen Menge Kalihydrat 24 Stunden lang bei 190°, so erhält man eine neue Substanz, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{20} H_{14} O_4 + 2 H_2 O$ besitzt, gefunden C 67.35 H 5.1 berechnet C 67.8 H 5.1. Bisweilen wurden auch kleine, körnige Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{20} H_{14} O_4 + 2 H_2 O$ haben; gef. C 71.8 H 4.9, ber. C 71.4 H 4.8. Die Ausbeute war nicht bedeutend; die Substanz bedarf noch weiterer Untersuchung.

Biacetylphenolphtaleïn.

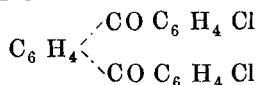
Beim Kochen des Phtaleïns mit Essigsäure-Anhydrid bildet sich die Acetylverbindung mit Leichtigkeit; durch Umkrystallisiren aus Holzgeist wird sie in farblosen Krystallen erhalten, die bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20} H_{12} O_4 (C_2 H_3 O)_2$ haben; gef. C 71.5 H 4.4 ber. C 71.6 H 4.5.

Die Krystalle bestehen aus tafelförmigen Combinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide, und sind nach Hrn. Bodewig circularpolarisirend.

Chlorid des Phenol-Phtaleïns.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 bei 125°,

krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in prachtvoll seide-glänzenden Blättchen, welche bei 155—156° schmelzen. Zusammensetzung:



gef. C 67.7 H 3.3 ber. C 67.6 H 3.38. Der Körper ist sehr beständig sublimirt unverändert, wird von HJ reducirt; bei Anwendung einer Säure von 127° Siedepunkt entsteht bei 200° ein Reduktionsprodukt, welches 2 Wasserstoffatome mehr enthält. Rauchende Jodwasserstoffsäure giebt bei 160° eine unzersetzt destillirbare, schmierige Substanz, die nach einiger Zeit zu krystallisiren anfangt und vielleicht das dem Phtalein zu Grunde liegende Dibenzylbenzol ist.

Phtalin des Phenols.

Die alkoholische Lösung des Phtaleins wird von Zinkstaub sehr leicht entfärbt; man kocht einige Minuten, versetzt die Masse ohne abzufiltriren mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, erschöpft ihn noch feucht mit heissem Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu; nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen, aus kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallen, von der Zusammensetzung: (im Vacuum getrocknet) gef. C 74.46 H 5.32 ber. für $\text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{O}_4$ C 75.00 H 5.00 für $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{C}_4$ C 74.5 H 5.5 Wie man sieht liegen die gefundenen Zahlen in der Mitte, indessen wird es aus der weiter unten mitgetheilten Beobachtung wahrscheinlich, dass die erstere Formel richtig ist, und dass das Phtalin durch Addition von 2 Wasserstoffatomen entsteht. Das Phtalin löst sich in Kali farblos, die Lösung wird durch rothes Blutlaugensalz intensiv roth gefärbt, indem Phtalein zurückgebildet wird.

Biacetylphenolphthalin.

Phtalin mit Essigsäure-Anhydrid gekocht, giebt eine farblose Acetylverbindung, die aber schwer rein zu erhalten ist, weil sich dabei leicht Phtalidin bildet; es gab bei der Analyse: C 70.70 H 5.04 während die Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_4 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2$ verlangt C 71.30 H 4.95.

Tetrabromphenolphthalin.

Dieser Körper kann entweder durch Reduction des Tetrabromphtalein's mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung, oder durch Bromirung des Phtalins mit einem Ueberschuss von Brom in Alkohol oder Eisessig dargestellt werden. Bei der Reduktion des gebromten Phtaleins wird zugleich immer etwas Brom entzogen; es ist daher letzterer Weg vorzuziehen. Es krystallisirt leicht, schmilzt bei 140° und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20} \text{H}_{12} \text{Br}_4 \text{O}_4$ gef. C 38.00 H 1.80 ber.

C 38.10 H 1.80. Diese Substanz enthält unzweifelhaft nur 2 Atome Wasserstoff mehr als das Phtalein; ob das ursprüngliche Phtalin noch 2 weitere enthält, welche durch die Einwirkung des Broms entfernt wurden, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Das gebromte Phtalin löst sich farblos in Alkalien.

Biacetyltetrabromphenolphthalin
krystallisirt aus Eisessig, schmilzt bei 165—166°.

II. Gruppe des Phtalideins.

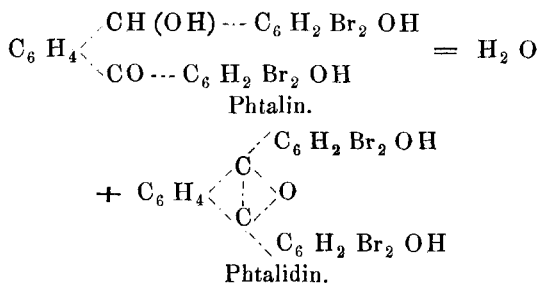
Phenol-Phtalidin.

Durch conc. Schwefelsäure erleidet das Phtalin schon in der Kälte eine Umwandlung, welche im höchsten Grade bemerkenswerth ist, weil der dadurch erzeugte Körper den Ausgangspunkt zu einer neuen, noch ausgedehnteren Gruppe bildet. Der Mittelpunkt derselben ist das Phtalidein, welches seinen Namen wegen der Isomerie mit dem Phtalein erhalten hat. Uebergiesst man Phtalin mit conc. Schwefelsäure, so löst es sich mit rothgelber Farbe auf, Wasser fällt daraus das Phtalidin als amorphes, gelblich grünen Niederschlag, der von Aether leicht mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen wird. Zur Analyse eignet sich die Substanz nicht, weil sie nicht krystallisirbar ist und sich an der Luft sehr leicht oxydirt. Dagegen ist das weiter unten beschriebene Tetrabromsubstitutionsprodukt ein sehr schöner und beständiger Körper, und man kann aus seiner Zusammensetzung schliessen, dass das Phtalidin die Zusammensetzung $C_{20} H_{14} O_3$ besitzt, also durch Wasserabspaltung aus dem Phtalin entstanden ist, wofür auch der Umstand spricht, dass es durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 175° wieder in Phtalin übergeführt wird. In Alkalien löst sich das Phtalidin bei Abschluss der Luft unverändert.

Tetrabromphenolphthalidin.

Das gebromte Phtalin löst sich mit grüner Farbe in conc. Schwefelsäure, Wasser fällt daraus das Phtalidin als gelben Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadeln liefert; die Ausbeute ist quantitativ. Das Bromphtalidin ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Aether und Aceton leicht; von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Zusammensetzung ist $C_{20} H_{10} Br_4 O_3$ gef. I. C 38.8 H 1.8 II. C 38.8 H 1.8 ber. C 38.83 H 1.62.

Was die Constitution des Phtalidin's betrifft, so liegt die Annahme am nächsten, dass das bei der Bildung abgespaltene Wasser der reducirten CO CO-Gruppe entnommen wird, wodurch die beiden vorher getrennten C-Atome in Verbindung treten, und zwar nur noch mit einem Sauerstoffatom beladen. Folgende Formeln drücken vielleicht den Vorgang richtig aus:



Phenol-Phtalideïn.

Lässt man das mit Wasser gefällte Phtalidin kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so löst es sich in concentrirte Schwefelsäure nicht mehr rothgelb, sondern violett, obgleich es dem äusseren Ansehen nach nicht verändert ist. Es beruht diese Erscheinung auf einer Oxydation indem das Phtalidin in das Phtalideïn übergeht. Zur Darstellung des letzteren kann man verschiedene Wege einschlagen, und die Oxydation entweder in saurer oder alkalischer Lösung vornehmen. So entsteht es beim Eintragen von Braunstein in die Lösung des Phtalidins in der Kälte und andererseits beim Zusatz von rothem Blutlaugensalz oder übermangansaurem Kali zu der alkalischen Lösung. Zur Darstellung eignet sich die Oxydation mit mangansaurem Kali am besten, welches das Phtalideïn nicht wie das übermangansaure angreift. Man löst das aus 20 Th. Phtalin gewonnene Phtalidin in verdünnter Natronlauge, setzt dazu eine Lösung von 24 Th. mangansaurem Kali (durch Behandlung einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali mit einer Spur Alkohol dargestellt) lässt eine halbe Stunde stehen, entfernt die überschüssige Mangansäure durch Alkohol und fällt aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure das Phtalideïn. Der Niederschlag wird zuerst aus Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus Eisessig krystallisirt das Phtalideïn nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Groth in dünnen, tafelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems: $a : b : c = 0.464 : 1 : 0.498$ $\beta = 69\frac{1}{2}^\circ$, nur angenährte Messungen möglich. Aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen Blättchen. Die reine Substanz ist farblos, schmilzt bei 212° und besitzt die Zusammensetzung: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ gef. I. aus Eisessig C 75.33 H 4.48 II. desgl. C 75.56 H 4.43 III. aus Alkohol C 75.26 H 4.24 ber. C 75.47 H 4.40.

In Kalilauge ist das Phtalideïn mit gelber Farbe löslich und wird durch Säuren in farblosen, amorphen Flocken gefällt, genau wie das Phtaleïn. In Chlorkalklösung löst es sich mit rother Farbe die sofort in Gelb übergeht. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer Beziehung dem des Phtaleïns grade entgegengesetzt. Das Phtaleïn löst sich in Alkalien violett, in conc. Schwefelsäure röthlich

gelb, das Phtalidein in Alkalien gelb, in conc. Schwefelsäure intensiv violett. Die geringste Spur davon genügt um eine grosse Menge von Schwefelsäure intensiv zu färben und diese Lösung zeigt bei der Betrachtung durch den Spektralapparat eines der schönsten Absorptionsspektren: drei sehr scharf abgegrenzte schwarze Streifen in der Mitte des Spektrums; das Phtalein zeigt in alkalischer Lösung nur einen schwarzen aber nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb. Diese Erscheinungen entsprechen ganz dem Verhalten des Rosanilin's und der Rosolsäure gegen Alkalien und Säuren, nur dass man es hier in beiden Fällen mit stickstofffreien Substanzen zu thun hat. Gegen schmelzende Alkalien ist das Phtalidein sehr beständig; durch Natronlauge und Zinkstaub wird es in Phtalidin übergeführt; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es bei starkem Erhitzen.

Biacetylphenolphthalidein.

Man erhält die Verbindung durch Kochen des Phtalideins mit Essigsäure-Anhydrid, sie krystallisirt in kleinen Prismen, die nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Groth nur approximativ messbar waren und dem monosymmetrischen Krystallsystem angehören: $a : b : c = 2.7852 : 1 : 1.4403$. $\beta = 77^{\circ} 2'$.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109° . Die Zusammensetzung ist: $C_{20} H_{12} O_4 (C_2 H_3 O)_2$ gef. C 71.4 H 4.46 ber. C 71.6 H 4.48. Durch Kochen mit Kali geht es in Phtalidein über, ebenso giebt conc. Schwefelsäure die Reaction des letzteren.

Chlorid des Phenolphthalideins.

Durch Erhitzen von Phtalidein mit PCl_5 auf $120-125$ erhält man diesen Körper der aus Alkohol in seideglänzenden, asbestartig zusammengewachsenen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° . Die Zusammensetzung ist $C_{20} H_{12} O_2 Cl_2$, gef. C 67.4 H 3.6 Cl 20.0. ber. C 67.6 H 3.4 Cl 20.0. Der Körper ist sehr beständig, wird mit Kali gekocht nicht angegriffen und giebt mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideinreaction, was in sofern von Interesse ist, als es beweist, dass die durch Chlor verdrängten Phenolhydroxylgruppen nicht der Grund der violetten Färbung sind.

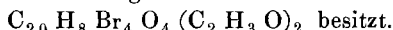
Tetrabromphenolphthalidein.

Dies Substitutionsprodukt lässt sich sowohl durch direktes Bromiren des Phtalideins, als auch durch Oxydation des Tetrabromphtalidins erhalten; auf beiden Wegen erhält man denselben Körper. Das Phtalidein wird in heisser, alkoholischer Lösung bromirt, das gebromte Phtalidin in derselben Weise mit mangansaurem Kali oxydirt, wie es oben beim Phtalidein beschrieben ist. Nach beiden Methoden erhält man eine quantitative Ausbeute. Die Substanz krystallisirt aus

Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Krystallen, die über 280° schmelzen; in Alkalien löst es sich mit hellgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welche ein ähnliches Absorptionsspectrum zeigt wie das Phtalidein. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet es dieselbe Zersetzung wie das Tetrabromphtalidein, indem dabei ein Körper entsteht, der zwar noch nicht analysirt ist, aber in seinem Verhalten durchaus dem Bibromoxyanthrachinon aus dem gebromten Phtalidein entspricht. Das gebromte Phtalidein wurde mit Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 140° erhitzt und der durch Wasser erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 214° während das andere Bibromoxyanthrachinon bei 208° schmilzt. Als aber die Aethylverbindung daraus bereitet wurde, welche in gelben Nadeln krystallisirt, stellte sich vollständige Uebereinstimmung im Schmelzpunkt (189—190°) ein. Mit Kali geschmolzen giebt das Oxychinon einen in Alkalien violett löslichen Körper, der aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Biacetyltetrabromphenolphtalidein.

Beim Kochen des gebromten Phtalideins mit Essigsäureanhydrid entsteht diese Acetylverbindung, welche aus Aceton umkrystallisirt den Schmelzpunkt 182—183° zeigte und die Zusammensetzung



Gef. C 40.21 H 2.11, Ber. C 40.11 H 1.95

Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmem Eisessig und Aceton leichter, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Die durch Oxydation des gebromten Phtalidins und die durch directe Bromirung des Phtalideins erhaltenen, gebromten Phtalideine geben dieselbe Acetylverbindung mit vollständig übereinstimmenden Schmelzpunkt.

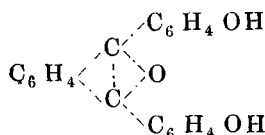
Verbindungen des Phtalideins mit Phenolen.

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideins in concentrirter Schwefelsäure irgend ein Phenol hinzu, so geht die Farbe in blutroth über; Wasser fällt daraus rothe, amorphe Niederschläge. Die Verbindung mit Phenol ist ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. In Alkalien ist es mit intensiv violetter Farbe löslich und wird durch Säuren als gelbrother Niederschlag wieder gefällt; der Körper besitzt hiernach Aehnlichkeit mit der Rosolsäure. In alkoholischer Lösung mit Brom behandelt giebt es ein krystallisirendes Substitutionsprodukt, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Ebenso verbindet sich das Tetrabromphtalidein mit Phenol. Auch das Chlorid des Phtalideins zeigt diese Reaction, woraus sich ergibt, dass die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalidein bei der Verbindung mit

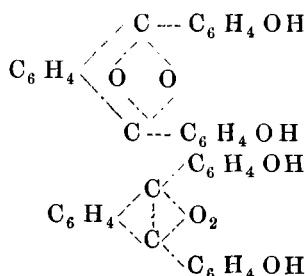
Phenol nicht beteiligt sind. Das Phtalidein ist überhaupt ein äusserst reactionsfähiger Körper und wirkt auf verschiedene Gruppen ein, unter anderen auf Ammoniak. Mit wässrigem Ammoniak 3 Stunden auf 160—200° erhitzt wird eine krystallisirte Verbindung erhalten, die in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Die Phenolverbindung des Phtalideins giebt damit bei 150—160° einen krystallisirten Körper, der sich in Alkalien farblos, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

Constitution des Phtalideins.

Das Verhalten des Phtalideins gegen Essigsäureanhydrid und gegen PCl_5 beweist, dass die Phenole in demselben in ähnlicher Weise gebunden sind, wie im Phtalein, der Unterschied der beiden Substanzen kann daher nur in einer verschiedenen Lagerung der aus dem Phtalsäurerest stammenden $\text{CO} \cdot \text{CO}$ -Gruppe gesucht werden. Das Phtalidein entsteht durch Oxydation des Phtalidins, für welches oben die Formel:



angenommen wurde. Ist dieselbe richtig, so sind für die Constitution des Phtalideins, wenn man nicht weitgehende Umlagerungen annehmen will, folgende zwei Formeln möglich:



In dem ersteren Falle würde sich das Phtalidein von dem isomeren Phtalein dadurch unterscheiden, dass die Sauerstoffatome im Phtalein an je einen, im Phtalidein an je zwei Kohlenstoffatomen des CO -Paares sitzen; in dem zweiten Falle ist das Vorhandensein einer Chinongruppe anzunehmen. Eine Entscheidung über die Natur dieser Gruppe, welche in so vielfachen und merkwürdigen Beziehungen zu dem Alizarin, der Rosolsäure und dem Rosanilin steht, kann im Augenblick noch nicht gegeben werden, indessen ist zu hoffen, dass die Lösung der Frage nicht mehr fern ist. Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes bleibt vorbehalten.

Schiesslich sage ich den HH. Burkhardt und Schraube, welche mich bei dieser Untersuchung auf's eifrigste unterstützt haben, meinen besten Dank.

München, den 8. August 1876.

329. Moritz Traube: Ueber reine Alkoholhefe.

Wie Pasteur nachgewiesen hat¹⁾, rühren die Krankheiten des Biers von mikroskopischen Organismen her, die nicht, wie die Hefe, alkoholische Gährung, sondern Bildung von Milchsäure, Essigsäure etc. veranlassen, und der gewöhnlichen zur Bierbereitung benutzten Hefe beigemischt sind. Es ist ihm durch ein bis jetzt noch nicht veröffentlichtes Verfahren gelungen, eine ganz reine Hefe, frei von jeder Beimischung von Krankheitskeimen, darzustellen, und während man ein einigermaßen haltbares Bier bis jetzt nur nach der bairischen Braumethode durch Anwendung künstlich erzeugter niederer Temperatur erzielen konnte, zeigte er, dass man denselben Zweck ohne kostspielige Vorrichtungen auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Benutzung reiner Hefe noch sicherer erreichen könne.

Man wird nicht verkennen, dass eine richtige Gährmethode — abgesehen vom wissenschaftlichen Interesse — eine hervorragend technische, ja fast national-ökonomische Bedeutung hat, vorzugsweis auch für Deutschland, wo die Bierbrauerei und Branntweimbrennerei mit zu den verbreitetsten und wichtigsten Gewerben zählen. Erfahrene Technologen behaupten, dass z. B. die Branntweimbrennerei nur $\frac{1}{4}$ des Alkohols erzielt, den sie aus den Kartoffeln ihrem Stärkegehalt nach gewinnen müsste, und der Verlust ist hauptsächlich eine Folge der mitlaufenden Milchsäuregährung.

Es ist mir nun ebenfalls gelungen, ganz reine Hefe darzustellen, nach einer sehr einfachen Methode, die sich von der Pasteur's unterscheiden dürfte, da er seinen Andeutungen zufolge (Comptes rend. 77, 1143) das verschiedene Verhalten der Hefe und des Krankheitskeime gegen Sauerstoff zur Beseitigung der letzteren benutzt hat.

Zur Darstellung reiner Hefe die Anwendung von Alkohol zu versuchen, wurde ich durch gelegentliche frühere Beobachtungen veranlasst, die es mir wahrscheinlich machten, dass Alkohol ein Gift für die organisirten Fäulnissfermente, nicht aber, wenigstens nicht in demselben Maasse, für die Hefe sei. Gleich die ersten darüber angestellten Versuche gaben den erwarteten Erfolg. Zum besseren Verständniss

¹⁾ Compt. rend. 77, 1140.