

Dieses Isatinchlorid liefert nun durch Reduction Indigblau. Man kann hierbei verschieden verfahren. Wirft man auf das Reductionsprodukt von  $\text{P Cl}_5$  und Isatin ein Stückchen gelben Phosphors und erwärmt gelinde, so geht die rothe Farbe der Masse in Grün über. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzem Kochen Indigblau ab. Löst man das Chlorid in Alkohol und behandelt es mit wenig Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht durch Aufkochen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit dieser Farbstoff ebenfalls. Am glattesten verläuft die Bildung des Indigos bei Anwendung von Schwefelammonium. Die durch Einwirkung von  $\text{P Cl}_5$  auf Isatin erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen und der Rückstand sofort in einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium gelöst. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit grün und wird auf Wasserzusatz und wiederholtes Kochen bläulich, indem sich schwere Flocken von Indigblau aus der von ausgeschiedenem Schwefel milchig gewordenen Flüssigkeit absetzen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr beträchtlich, jedoch ist das Indigblau auch hierbei wie es scheint stets von kleineren oder grösseren Mengen von Indigpurpurin begleitet. Wenn es daher auch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muss, die günstigsten Bedingungen festzustellen, so ist doch das Problem einer leichten und sicheren Ueberführung des Isatins in Indigblau als gelöst zu betrachten.

Was die Formel des Indigblaus betrifft, so möchte ich die Discussion derselben verschieben, bis die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindenden Vorgänge genau erforscht sind.

---

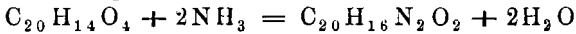
### 333. Adolf Baeyer und J. B. Burkhardt: Ueber das Diimidophtalein des Phenols.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wässriges Ammoniak wirkt bei höherer Temperatur leicht auf das Phtalein des Phenols ein und erzeugt einen stickstoffhaltigen Abkömmling desselben. In Bezug auf die Natur dieses Körpers lag die Ansicht am nächsten, dass in dem Phtalein zwei Hydroxyle durch die Amidogruppe ersetzt werden, ähnlich wie unter denselben Bedingungen aus dem Alizarin amidartige Körper entstehen. Die Untersuchung der Substanz hat indessen gezeigt, dass die Hydroxylgruppen intact bleiben und die Sauerstoffatome der beiden CO-Gruppen durch NH ersetzt werden. Es ist dieses wieder ein neues Beispiel dafür, dass bei der Bildung der Phtaleine die Festigkeitsverhältnisse der Hydroxyle nur wenig geändert werden.

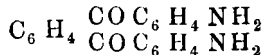
## Das Diimidophtalein des Phenols.

Erhitzt man Phenolphtalein mit 10 Theilen wässrigem Ammoniak drei Stunden auf 160—170° C., so geht die violette Farbe der Flüssigkeit in gelb über, ohne dass sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure entsteht ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt werden kann. So erhält man den Körper in farblosen, kleinen, spitzen Nadeln, die bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_2N_2$  besitzen. Das Diimidophtalein fängt bei 260° an sich roth zu färben und schmilzt bei 265—266°. In kochendem Wasser ist es etwas löslich; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einigem Stehen kleine, farblose Krystalle ab. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; in Benzol, Chloroform beinahe unlöslich. Die Bildung des Körpers findet nach folgender Gleichung statt:

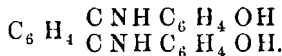


und nach derselben Gleichung zersetzt er sich auch wieder in Phtalein und Ammoniak, wenn man ihn mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erwärmt.

Da in dem Phtalein zwei Paar von Sauerstoffatomen in verschiedenen Stellungen existiren, so könnte man zweifelhaft sein, ob die Formel der Substanz ist:



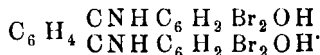
oder



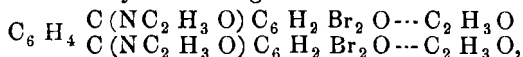
Das Verhalten derselben entscheidet für die letztere Formel. Der Körper ist nämlich sehr leicht und zwar farblos in Alkalien löslich und wird durch Säuren in amorphen, farblosen Flocken gefällt, während er in Salzsäure nicht mehr löslich ist als in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn zwar mit gelber Farbe, Wasser fällt ihn aber unverändert wieder aus. Ein Körper von einer der ersten Formel entsprechenden Zusammensetzung musste basischer Natur sein.

## Das Tetrabromdiimidophtalein des Phenols.

Tetrabromphtalein mit der 10fachen Menge wässrigen Ammoniaks drei Stunden auf 160—180° C. erhitzt, giebt eine braune Flüssigkeit, in der sich wechselnde Mengen grosser, bräunlicher Krystalle befinden. Die ganze Masse wird mit Salzsäure versetzt und der schmutzig gelbe Niederschlag nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose, kurze Nadeln von dem Tetrabromdiimidophtalein des Phenols:



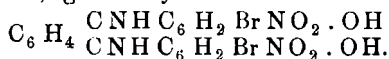
Der Körper schmilzt über 280° C., löst sich in Alkalien farblos und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Mit Essigsäureanhydrid giebt er eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 241° schmelzende Tetraacetylverbindung



ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Constitution.

Das Dibromdinitrodiimidophtaleïn des Phenols.

Salpetrige Säure greift die Imidogruppe nicht an; leitet man dieselbe in eine alkoholische Lösung der gebromten Imidosubstanz, so scheiden sich kleine, gelbe Krystalle ab von der Zusammensetzung:



Zwei Atome Brom werden also von der Nitrogruppe verdrängt in ähnlicher Weise, wie dieses auch beim Behandeln des Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure stattfindet.

### 334. Adolf Baeyer und J. B. Burkhardt: Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali erhält man eine Substanz, welche in einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> als Hydrat des Phtaleïns bezeichnet worden ist, aber der Zusammensetzung eines zweifach hydroxylierten Benzophenons besitzt.

#### Dioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieser Substanz löst man 5 Gr. Phenolphtaleïn in wenig Kalilauge auf und schmilzt nach Zusatz von 20 Gr. festen Kali über freiem Feuer unter lebhaften Umrühren. Die violette Farbe der Schmelze geht allmählig in Roth und dann in Gelb über. Man unterbricht die Operation wenn die Masse nur noch schwach roth gefärbt ist. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung der Schmelze lange, farblose Nadeln ab, welche zur Entfernung der anhaftenden Benzoëssäure mit Wasser gekocht und dann unter Anwendung von Thierkohle daraus umkrystallisirt werden. Aus einer heissen, conc. wässerigen Lösung scheidet sich die Substanz, so lange die Flüssigkeit noch warm ist in kleinen, tafelförmigen Krystallen aus, beim weiteren Erkalten in mehreren Centimeter langen Nadeln. Dieselben

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1232.