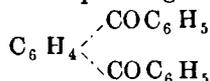


Schliesslich sei nicht unerwähnt, dass die Palladiumreaction ein Mittel bietet, um in bekannter Weise aus essigsauerm Natron hergestelltes Sumpfgas, sowie auch möglicher Weise anderer Gase, von ihrem Wasserstoffgehalt zu befreien und chemisch rein darzustellen.

171. Adolf Baeyer: Ueber das Diphenylphtalid (Phtalophenon) und das Phenolphtalein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 9. April.)

Friedel und Crafts haben vor einem Jahre ¹⁾ vermittelt ihrer in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wüschelrute erinnernden Chloraluminiummethode aus Phtalylchlorür und Benzol einen Körper dargestellt, dem sie die Formel



und den Namen Phtalophenon gaben.

Da es wahrscheinlich erschien, dass das Studium dieser durch Bildung und Zusammensetzung den Phtaleinen so nahe stehenden Substanz am besten geeignet sein würde, die durch Hrn. Hessert's ²⁾ Untersuchungen über den Phtalaldehyd hervorgerufene Unsicherheit in Bezug auf die Richtigkeit meiner früheren Phtaleinformeln zu beseitigen, so wandte ich mich an die genannten Herren mit der Bitte, das Phtalophenon in den Kreis der Untersuchung ziehen zu dürfen. Mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit wurde dieses gestattet, und mir dadurch die Möglichkeit gegeben, die Geschichte des Phenolphtaleins zu einem definitiven Abschlusse zu bringen.

Das Resultat dieser Untersuchung ist in Kurzem folgendes.

- 1) Das Phenolphtalein ist ein Dioxysubstitutionsprodukt des sogenannten Phtalophenons.
- 2) Das sogenannte Phtalophenon ist kein Keton, sondern ein Diphenylphtalid.

Ueberführung des sogenannten Phtalophenons in Phenolphtalein.

Trägt man Phtalophenon bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man ein Gemenge isomerer Dinitrophtalophenone. Da die Trennung derselben nicht sofort gelang, wurde das aus Holzgeist umkrystallisirte Rohprodukt mit Zinn und Salzsäure reducirt, die gebildete Amidverbindung nach Entfernung des Zinns mit Soda gefällt, und der Niederschlag in heissem Alkohol

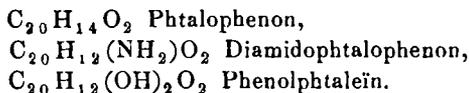
¹⁾ Revue Scientifique, 2 mars 1878.

²⁾ Diese Berichte X, 1445; XI, 237.

gelöst. Bei Erkalten scheiden sich diamantglänzende, dicke Tafeln aus, welche bei 179—180° schmelzen und die Zusammensetzung eines Diamidophtalophenons besitzen. Beim Eindampfen werden Krystallkrusten einer bei 205° schmelzenden, isomeren Diamidoverbindung in geringerer Menge erhalten.

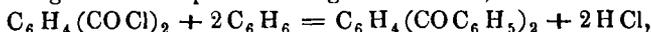
Die bei 179—180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure dagegen mit rothvioletter Farbe. Mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt, liefert sie eine grüne Substanz, welche möglicher Weise mit dem von O. Fischer ¹⁾ aus Phtalylchlorür und Dimethylanilin dargestellten Farbstoff identisch ist.

Erwärmt man eine mit salpétrigsaurem Kali versetzte saure Lösung des Diamidophtalophenons, so bildet sich unter Gasentwicklung eine Substanz, welche sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und alle Eigenschaften des Phenolphtaleins, unter anderem die Bildung von Phtalidin und Phtalidein zeigt. Das Phenolphtalein ist daher ein Dioxyptalophenon:

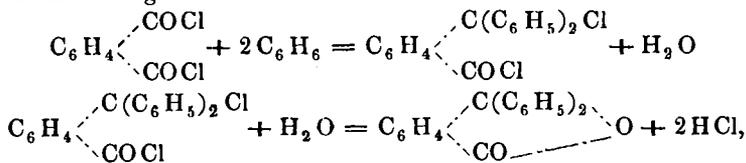


Constitution des sogenannten Phtalophenons.

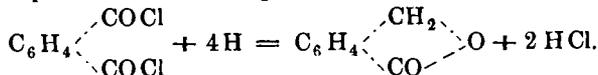
Betrachtet man die Gleichung, welche Friedel und Crafts für die Bildung des Phtalophenons aufgestellt haben,



und die vollständig der Bildung des Benzophenons aus Benzoylchlorür und Benzol entspricht, so muss es im ersten Augenblick sehr unwahrscheinlich erscheinen, dass die Reaction einen anderen Weg nehmen könnte. Und doch ist dies der Fall, es wirkt nämlich das Aluminiumchlorid nicht auf das Chlor, sondern auf ein Sauerstoffatom der einen COCl-Gruppe ein und veranlasst die Ersetzung desselben durch $2(\text{C}_6\text{H}_5)$, so dass man den Vorgang in zwei auf einander folgende Prozesse zerlegen kann:



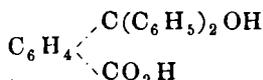
genau entsprechend der Bildung des Phtalids:



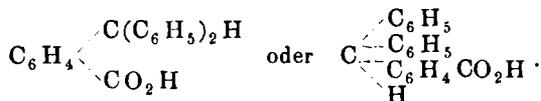
Die nahe Verwandtschaft des Phtalophenons mit dem Phtalid tritt zwar in dem Verhalten dieser Körper nicht sofort zu Tage. Denn

¹⁾ Diese Berichte X, 952.

während das Phtalid schon in der Kälte von Alkalien in die zugehörige Alkoholsäure verwandelt wird, kann man das Phtalophenon mit Kalilauge kochen, ohne dass es sich verändert. Löst man es aber in kochender alkoholischer Kalilauge, setzt Wasser hinzu und kocht den Alkohol weg, so bleibt es in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und zwar in Form der Alkoholsäure



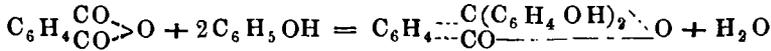
Der Beweis hierfür ist leicht beizubringen, obgleich bei der Abscheidung dieser Substanz durch Säuren Rückbildung von Phtalophenon unter Wasseraustritt stattfindet. Man braucht die Säure nämlich nur zu reduciren, um nach Entfernung des alkoholischen Hydroxyls eine sehr beständige Säure zu erhalten, die nichts anderes als Triphenylmethancarbonsäure ist:



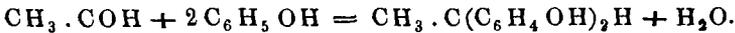
Zur Darstellung derselben kocht man das Phtalophenon mit concentrirter, alkoholischer Natronlösung, bis nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols die Flüssigkeit klar bleibt, und erhitzt dann die Flüssigkeit noch einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden. Aus der verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit scheiden Säuren farblose, zu Flocken vereinigte Nadelchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, bei 155—157° schmelzenden Nadeln erhalten werden. Wie das Diphenylphtalid dem Phenolphtalein, so entspricht die Triphenylmethancarbonsäure dem Phtalin. Beide Substanzen sind ausgesprochene Säuren, welche kohlen-sauren Kalk unter Aufbrausen lösen, beide gehen mit concentrirter Schwefelsäure in ein Phtalidin und durch darauf folgende Oxydation in ein Phtalidein über. Beim Erhitzen der Triphenylmethancarbonsäure entsteht eine noch nicht näher untersuchte Substanz, schmilzt man die Säure aber mit überschüssigem Barythydrat, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine sehr reichliche Quantität von Triphenylmethan. Das Destillat liefert, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 92.5°, welche durch Oxydation in einem bei 159° schmelzenden Körper verwandelt werden, der offenbar mit dem bei 157° schmelzenden Triphenylcarbinol identisch ist. Am entscheidensten für die Erkennung des Triphenylmethans ist die Fischer'sche Rosanilinprobe durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen des salzsauren Salzes. Nach diesem Verfahren wurde in der That auch Rosanilin erhalten, dessen Spectrum die bekannten Erscheinungen des Fuchsin-spectrums zeigten. Die Analyse ergab endlich Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Triphenylmethans übereinstimmen.

Constitution des Phenolphthaleins und seiner Abkömmlinge.

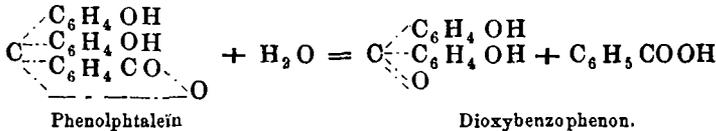
Aus den eben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Phenolphthalein ein Dioxydiphenylphtalid ist, und es bleibt nur noch übrig zu zeigen, dass das Verhalten dieses Körpers und seiner Derivate mit der angenommenen Formel übereinstimmt. Was die Bildung des Phtaleins zunächst betrifft, so findet dieselbe nach folgender Gleichung statt:



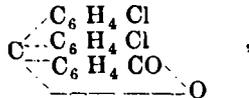
und entspricht vollständig der Einwirkung der Aldehyde auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel:



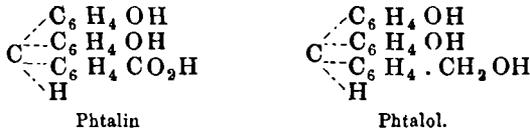
Die Bildung von Dioxybenzophenon neben Benzoësäure beim Schmelzen mit Kali erklärt sich folgendermassen:



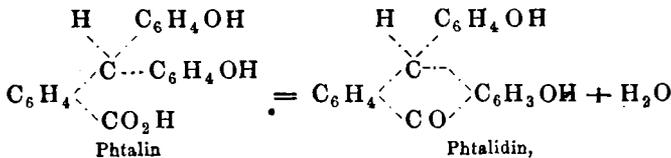
Das bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor entstehende Chlorid ist ein Dichlordiphenylphtalid,

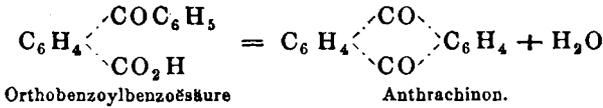


welches sich vollständig wie das Diphenylphtalid verhält. Das Phtalin ist die Dioxytriphenylmethancarbonsäure, und das Phtalol der dazugehörige Alkohol:

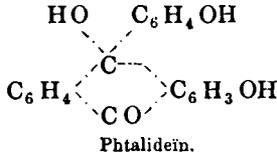


Das Phtalin giebt mit Essigsäureanhydrid eine Di-, das Phtalol eine Triacetylverbindung. Auch die Bildung der Phtalidingruppe erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Phtalin die Carboxylgruppe ebenso in ein Phenol eingreift, wie bei der Bildung des Anthrachinons aus Orthobenzoylbenzoësäure ein Carboxyl in ein Benzol:



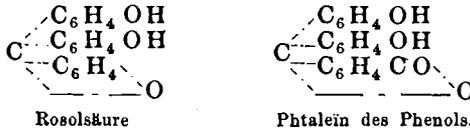


Das Phtalidein, welches durch Oxydation des Phtalidins entsteht, verhält sich zu diesem wie das Triphenylcarbinol zum Triphenylmethan:



Da die Triphenylmethancarbonsäure mit der grössten Leichtigkeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure die Phtalidincondensation erleidet, so wird es wahrscheinlich auch gelingen den dem Phtalidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen, welcher, wenn die eben ausgesprochene Ansicht richtig ist, ein Phenylanthracen sein müsste. Herr Schillinger ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die nahen Beziehungen hinweisen, welche zwischen dem Phtalein und der Rosolsäure stattfinden, und welche gerade deshalb besonderes Interesse beanspruchen, weil die Constitution beider Verbindungen nur in dem Punkte verschieden ist, der als der Grund der Färbung angesehen werden muss:



Eine ausführliche Abhandlung über das Phenolphtalein erscheint demnächst in den Annalen, die Formeln der andern Phtaleine werde ich in einem der nächsten Hefte dieser Berichte besprechen.

172. Julius Hessert: Ueber den Phtalalkohol ¹⁾.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 9. April.)

20 g Phtalylchlorid werden in etwa 100 g Eisessig gelöst und hierauf unter fortwährendem Kochen der Flüssigkeit ein Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen. Alsdann wird mit Wasser verdünnt, sich ausscheidende, harzige Materien entfernt und mit Aether extrahirt. Von dem nach Abdestilliren des Aethers bleibenden Rück-

¹⁾ Fortsetzung der Untersuchung über das Phtalid, diese Berichte XI, 237.