

391. H. Freiherr v. Pechmann: Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

I. Das Monoxydiphenylphtalid.

Das Fluoresceïn zerfällt, wie Baeyer ¹⁾ nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von schmelzendem Natronhydrat in Resorcin und einen als Monoresorcinphtaleïn bezeichneten Körper von der Zusammensetzung $\text{COOH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. Eine ähnliche Spaltung erleidet das von Fraude ²⁾ untersuchte Kresolphtaleïn durch Behandlung mit überschüssigem Brom, indem es hierbei neben Bromkresol einen Körper liefert, welcher dem Monoresorcinphtaleïn analog zusammengesetzt ist, aber an Stelle des Resorcinrestes einen gebromten Kresolrest enthält. Die beiden genannten Körper sind nichts anderes als Substitutionsprodukte der Orthobenzoylbenzoësäure. Das Monoresorcinphtaleïn lässt seine Abstammung an der ihm von Baeyer gegebenen, oben citirten Formel erkennen, für den aus Kresolphtaleïn gewonnenen Körper hebt Fraude ausdrücklich hervor, dass er als eine substituirte Benzoylbenzoësäure aufzufassen sei. Beide Spaltungsprodukte sind dadurch charakterisirt, dass sie sich mit Phenolen auf's Neue zu Verbindungen vereinigen können, welche in die Klasse der eigentlichen Phtaleïne gehören. Es lag nahe die Orthobenzoylbenzoësäure selbst in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Phenole einer Untersuchung zu unterziehen. Dieselbe hat sich bis jetzt auf das Condensationsprodukt aus Benzoylbenzoësäure und Phenol beschränkt, und es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe in jeder Beziehung ein ächtes Phtaleïn ist.

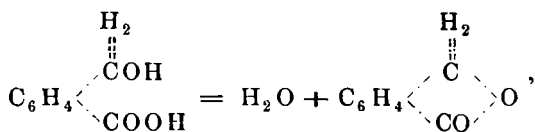
Die Phtaleïne sind, wie von Baeyer ³⁾ für das Phenolphtaleïn direkt nachgewiesen worden ist, Derivate des Phtalids $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O}$. Sie leiten sich von der Phtalsäure in der Weise ab, dass zwei Phenolreste an die Stelle des doppelgebundenen Sauerstoffs einer Carboxylgruppe treten und zwischen dem Hydroxyl derselben und der anderen Carboxylgruppe Anhydridbildung stattfindet. Alle Phtaleïne enthalten demnach die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \text{O}$, und die Bildung eines Phtaleïns wird von der Möglichkeit dieser Anhydridbildung abhängig sein. Dieselbe ist allgemein an das Vorhandensein der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{COH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 23.

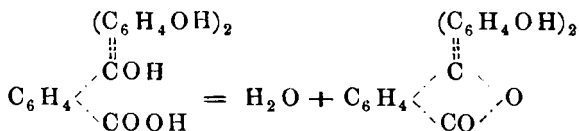
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 153.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 66.

geknüpft und muss demnach ausser bei der Phtalsäure selbst auch bei allen Derivaten derselben stattfinden, in welchen bei beliebiger Substitution eines Ketonsauerstoffs das zu dem nämlichen Carboxyl gehörige Hydroxyl noch enthalten ist. Den genannten Anforderungen entsprechen die zum Phtalid führende Alkoholsäure

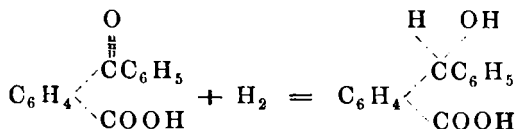


sowie deren Derivate, die den Phtaleinen entsprechenden Carbinolsäuren, z. B.

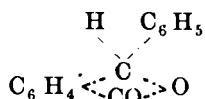


Wird jenes oben hervorgehobene Hydroxyl weggenommen, indem eine andere Atomgruppe an seine Stelle tritt, so wird die Anhydridbildung zur Unmöglichkeit, wie dies bei der Orthobenzoylbenzoësäure der

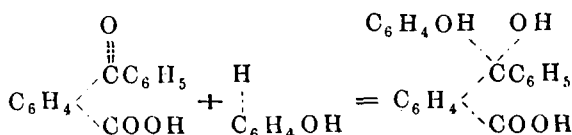
Fall ist, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{COOH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$, in welcher Phenyl an den Platz der Hydroxylgruppe getreten ist. Die für die Möglichkeit der Anhydridbildung nöthigen Bedingungen werden wieder erfüllt, sobald der Ketonsauerstoff durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms in Hydroxyl übergeführt wird. Das hierher gehörige typische Beispiel bietet das Reduktionsprodukt der Orthobenzoylbenzoësäure, die Orthobenzhydrylbenzoësäure, welche aus ersterer durch Addition zweier Wasserstoffatome entsteht.



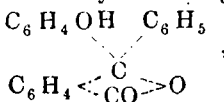
Durch Anhydridbildung geht sie in einen Körper über von der Zusammensetzung



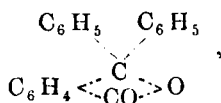
In genau entsprechender Weise kann die Benzoylbenzoësäure ein Wasserstoffatom und einen Phenolrest zu sich addiren:



Das Produkt geht unter Anhydridbildung über in

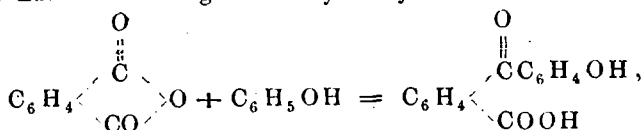


was aber nichts anderes ist als ein Substitutionsprodukt des Diphenylphtalids,

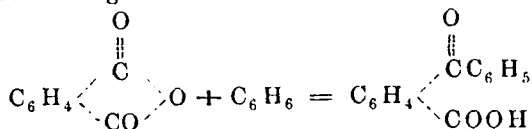


und demnach als ein Monoxydiphenylphtalid anzusprechen ist. Der Körper ist seinem ganzen Verhalten nach ein Phtalein.

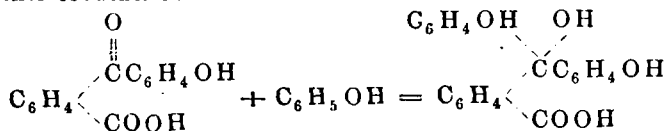
Die Synthese eines Phtaleins aus Benzoylbenzoesäure und Phenol wirft ein neues Licht auf den Mechanismus der Phtaleinbildung aus Phtalsäureanhydrid und Phenol. Der Eintritt der zwei Phenole in die Phtalsäure wird nämlich als ein successiver aufgefasst werden müssen, so dass man den Vorgang in zwei aufeinanderfolgende Prozesse zerlegen kann. In der ersten Phase entsteht durch Vereinigung des Phtalsäureanhydrids mit einem Phenolmolekül eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Oxybenzoylbenzoesäure:



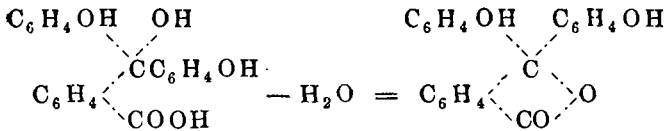
ganz entsprechend der Bildung der Benzoylbenzoesäure aus Phtalsäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid:



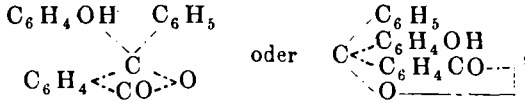
In der zweiten Phase der Reaktion wird jenes Zwischenprodukt sich ebenso leicht wie die Benzoylbenzoesäure selbst mit einem zweiten Phenol condensiren:



und durch Anhydridbildung das Phtalein liefern:



Das Monoxydiphenylphthalid,



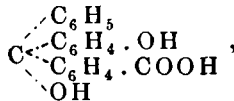
ist seinem ganzen Verhalten nach ein Phtalein. Stellt man neben seine Formel die des Diphenylphthalids und des Phenolphtaleins (Dioxydiphenylphthalid):



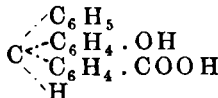
so sieht man zunächst, dass es der Repräsentant einer neuen Klasse von Phthalceinen ist, welche sich dadurch von Diphenylphthalid herleiten, dass nur ein Phenylrest eine substituierende Hydroxylgruppe enthält. Er steht seiner Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den beiden anderen Körpern, in seinen Eigenschaften aber nähert er sich viel mehr dem Phenolphtalein, als der Muttersubstanz. Das Verhalten der Anhydridgruppe ist in den 3 Körpern das nämliche. Der Phenolrest zeigt im Monoxydiphenylphthalid dieselben Erscheinungen wie ein Phenolphtalein, dagegen bietet der in ersterem befindliche Benzolrest nichts charakteristisches.

Das Monoxydiphenylphthalid dokumentirt zunächst durch die violette Färbung seiner Salze seine nahen Beziehungen zum Phenolphtalein.

Wie bei diesem verschwindet die Färbung beim Versetzen einer verdünnten Lösung mit überschüssigem Alkali oder beim Erwärmen, indem unter Wasseraufnahme das farblose Salz der Carbinolsäure,

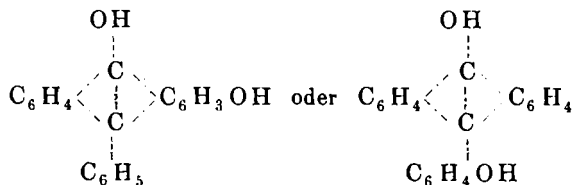


gebildet wird. Diese Säure erleidet ferner alle für Diphenylphthalid und Phenolphtalein charakteristischen Umwandlungen. Durch Reduktion entsteht daraus eine Lenkoverbindung, die Monoxytriphenylmethancarbonsäure (das Phthalin), von der Zusammensetzung

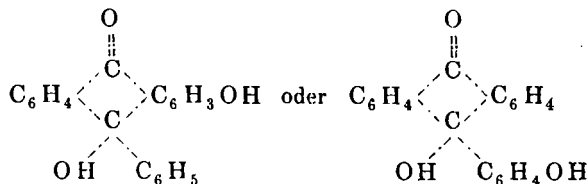


Dieselbe erleidet durch Wasserabspaltung und innere Condensation Umwandlung in ein Derivat des Phenylnthracens, das entsprechende

Phtalidin, welches als ein Monoxyphenylanthranol anzusprechen ist. Für dasselbe können, je nachdem die Carboxylgruppe in das Phenol oder das Benzol eingreift, zwei Formeln aufgestellt werden:



Obwohl die erstere a priori einen grösseren Grad von Wahrscheinlichkeit hat, so spricht für die letztere doch das weitere Studium der Verbindung. Dieselbe geht nämlich durch Oxydation in ihr Phtalidein, das Monoxyphenyloxanthranol über, für welches die Formeln



aufgestellt werden können. Der Körper liefert durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure in reichlichen Mengen Anthrachinon. Bei Annahme der ersten Formel müsste hierbei zuerst unter Wegnahme des Phenols eine Sprengung des Anthrachinonringes und Bildung von Benzoylbenzoesäure stattfinden und diese dann erst durch Condensation Anthrachinon liefern. Jene Säure konnte aber in dem Oxydationsprodukt weder nachgewiesen werden, noch ist unter den obwaltenden Versuchsbedingungen ihre Condensation wahrscheinlich. Mit Hilfe der zweiten, oben gegebenen Formel dagegen lässt sich die Anthrachinonbildung einfach durch Wegoxydation des Phenols erklären.

Zur Darstellung der Orthobenzoylbenzoesäure ist die Methode von Friedel und Crafts ¹⁾ die geeignetste. 100 g frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid werden unter Erwärmen in 1 k reinen Benzols gelöst und in die heisse Lösung Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet, wofür etwa 150 g Aluminiumchlorid erforderlich sind. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, welches sofort wieder zu einer neuen Operation verwandt werden kann, und der feste Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die sich hierbei abscheidenden, gelben Massen werden nach dem Waschen mit Wasser mit kohlensaurem Natrium erwärmt, wobei der grösste Theil mit Zurücklassung eines

¹⁾ Compt. rend. 86. 1868.

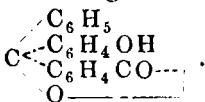
stark gefärbten Theeres in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird durch Säuren die nun fast schon reine Orthobenzoylbenzoësäure gefällt. Durch Lösen und einmaliges Krystallisiren aus einem höher siedenden Kohlenwasserstoff, am besten aus Xylol (3 Theile) wird sie von unangegriffener Phtalsäure geschieden und krystallwasserfrei erhalten. Die Ausbeute beträgt etwas über 60 pCt. der angewandten Phtalsäure.

Monoxydiphenylphtalid.

Die Vercinigung der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenol erfolgt nur in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels. Am vortheilhaftesten ist es 2 Theile Orthobenzoylbenzoësäure, 1 Theil Phenol und 3 Theile Zinnchlorid 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 115 bis 120° zu erhitzen. Die braunrothe Schmelze wird einige Male mit kochendem Wasser, worin sie flüssig wird, gewaschen und in Natronlauge gelöst. Die Lösung wird heiss mit einer concentrirten Salmiaklösung versetzt, wodurch sich das Phtaleïn als ein später erstarrendes, braunes Oel abscheidet. Dieses wird in alkoholischer Lösung einen Tag lang mit Thierkohle gekocht und nach Zusatz von Wasser und Wegkochen des Alkoholes als ein rothgelbes, schon bei 50° erweichendes Harz erhalten. Die Ausbeute beträgt ungefähr das gleiche Gewicht der angewandten Benzoylbenzoësäure.

Das Monoxydiphenylphtalid wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form eines farblosen, amorphen Pulvers gefällt, welches schon zwischen 61 und 66° schmilzt.

Löst man dasselbe in alkoholfreiem Aether und versetzt bis zur Trübung mit Ligroïn, so scheiden sich beim langsamen Verdunsten nach einigen Tagen farblose Krystallgruppen ab, welche von anhaftendem Oele durch Waschen mit alkoholfreiem Aether befreit werden können. Dieselben zeigen nun den Schmelzpunkt 155°. Die Krystalle und die amorphe Substanz sind in chemischer Hinsicht identisch und besitzen dieselbe Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
		amorph	krystallisirt
C	79.47 pCt.	79.01	79.24 pCt.
H	4.64 -	4.88	5.1 - .

Die Verbindung ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, worin sie fast unlöslich ist. Krystallisirt konnte sie nur aus alkoholfreiem Aether dargestellt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt.

Wird diese Lösung erwärmt, so erfolgt schon bei 100° , also viel leichter als beim gewöhnlichen Phtalein, Spaltung in die Componenten Phenol und Benzoylbenzoësäure, welche letztere dann sofort die Anthrachinoncondensation erleidet.

Gegen schmelzendes Kali verhält sich das Monoxydiphenylphtalid ganz analog dem gewöhnlichen Phtalein. Es zerfällt hierbei in Benzoësäure und Oxybenzophenon. 1 Theil Phtalein wird mit 4 Theilen Kalihydrat im Silbertiegel über freiem Feuer geschmolzen. Aus der anfangs dunkelrothen Schmelze scheidet sich bald ein auf dem flüssigen Kali schwimmendes, dunkles Oel ab, welches schliesslich wieder verschwindet, wobei die Schmelze homogen wird und eine gelbe Färbung annimmt. Die Masse wird nun in wenig Wasser gelöst und nach der von Döbner ¹⁾ für die Isolirung des Benzoylphenols gegebenen Vorschrift mit Kohlensäure behandelt. Der dadurch abgeschiedene, feste Körper, der gewöhnlich noch unangegriffenes Phtalein enthält, wurde mit Wasserdämpfen behandelt und dann so lange aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, bis er einen bei 132° liegenden, constanten Schmelzpunkt besass. Er bildete feine, seidenglänzende Nadeln und hatte die Zusammensetzung eines Oxybenzophenons.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2$	Gefunden
C	78.78 pCt.	79.13 pCt.
H	5.05 -	5.46

Durch Kochen mit Benzoylchlorid wurde daraus ein Benzoylderivat dargestellt, welches aus Alkohol in glänzenden Blättern krystallisirte und bei $112-113^{\circ}$ schmolz. Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass der Körper identisch mit dem von Döbner beschriebenen Benzoylphenol ist.

Das Monoxydiphenylphtalid löst sich in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit derselben prächtigen, rothvioletten Farbe wie das Phenolphtalein, nur ist dieselbe in Gegenwart überschüssiger Kali- oder Natronlauge noch vergänglicher als bei letzterem. Beim Erwärmen wird die Lösung rasch entfärbt. Aus der rothen, ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Kochen unter Ammoniakverlust das unveränderte Phtalein in Oeltropfen ab. Kalkwasser giebt eine rothe Lösung. Alaun fällt aus der alkalischen Lösung unveränderte Substanz.

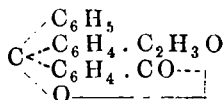
Die Verbindung verhält sich gegen Chlorphosphor wie das Phenolphtalein, indem durch Vertretung von Hydroxyl durch Chlor ein Monochlorid gebildet wird, das durch Behandlung mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die entsprechende Carbinolcarbonsäure übergeht. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein Monacetyläther.

¹⁾ Diese Berichte X, 1968.

Acetylmonoxydiphenylphtalid.

Zur Darstellung dieses Aethers wurde das Phtalein mit 1 Theil essigsauren Natriums und 5 Theilen Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang im Kochen erhalten, aus dem Produkt das Essigsäureanhydrid durch Abdampfen mit Alkohol entfernt und der trockene Rückstand nach dem Waschen mit Wasser mehrmals mit heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So dargestellt bildet die Substanz strahlig kugelförmige Krystallaggregate, und schmilzt bei 135—136°.

Die Formel

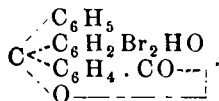


verlangt

	Berechnet	Gefunden
C	76.75 pCt.	76.70 pCt.
H	4.65	4.99 - .

Dibrommonoxydiphenylphtalid.

Bei der Behandlung des Oxydiphenylphtalids mit überschüssigem Brom entsteht ein Dibromsubstitutionsprodukt und es gelingt nicht mehr Bromatome einzuführen. Man stellt das Bromid am besten dar, indem man das Phtalein in 5 Theilen Alkohol löst und dazu eine Lösung von 3 Theilen Brom in 3 Theilen Eisessig tropfen lässt. Ueberlässt man diese Mischung in einer Schale sich selbst, so erhält man eine reichliche Krystallisation des gesuchten Körpers, welcher durch Ausziehen mit Alkohol und einmaliges Umkrystallisiren daraus sofort rein erhalten wird. Er bildet zu Rosetten vereinigte Spiesse und schmilzt bei 196°. Erhitzt man die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure auf 120—130°, so tritt der Geruch nach Bromphenol auf und aus der braunrothen Lösung fällt durch Wasser ein graugelber Niederschlag aus, welcher fast reines Antrachinon ist. Die Verbindung wird also in Dibromphenol und Benzoylbenzoesäure, welche sofort Condensation zu Anthrachinon erleidet, gespalten, woraus folgt, dass die beiden Bromatome in dem Phenolrest sitzen und folgende Constitutionsformel aufgestellt werden kann:



	Berechnet	Gefunden
C	52.17 pCt.	52.29 pCt.
H	2.61 -	2.83 -
Br	34.78 -	34.16 - .

In Alkalien ist das Bromid mit blauvioletter Färbung löslich, welche jedoch, kaum entstanden, wieder verschwindet. Die Hydratbildung erfolgt also in alkalischer Lösung sofort.

Es mag hier gleich erwähnt werden, dass dem Dibromid alle für das Phtalein charakteristischen Reaktionen unter Lieferung entsprechender Bromsubstitutionsprodukte eigenthümlich sind.

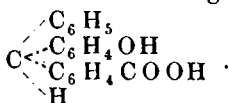
Acetyldibrommonoxydiphenylphtalid.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 170—172°.

	Berechnet	Gefunden
C	52.59 pCt.	53.01 pCt.
H	2.79 -	2.79 -

Monoxydiphenylmethancarbonsäure.

Die Reduktion des Oxydiphenylphtalids wird, wie die Reduktion aller Phtaleine zu den ihnen zugehörigen Phtalinen, durch Behandlung seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub bewerkstelligt. Kocht man die Lösung des Phtaleins in hinreichend concentrirter Natronlauge mit Zinkstaub, so geht die violette Färbung bald in gelb über. Dann wird mit Wasser verdünnt, sofort mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abfiltrirte Niederschlag mit heissem Alkohol ausgezogen. Fügt man zu diesem Auszug Wasser bis zur bleibenden Trübung, so scheidet sich nach einigem Stehen neben einem Harz eine reichliche Menge krystallinischer Substanz ab, welche zuerst aus Eisessig und dann öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, bis sie in farblose, glänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkt 210° verwandelt ist. Dieselben haben die Zusammensetzung



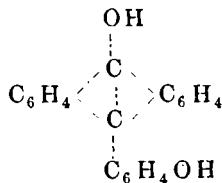
	Berechnet	Gefunden
C	78.95 pCt.	78.48 pCt.
H	5.26 -	5.41 -

Die alkalische Lösung ist farblos, wird aber an der Luft langsam, durch Oxydationsmittel, so durch rothes Blutlaugensalz, sofort unter Rückbildung von Phtalein violett. Wie das Phenolphtalein ist es durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ausgezeichnet.

Monoxyphenylanthranol.

Durch Zusammenreiben von 1 Theil Phtalin mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine braungrüne Lösung, aus welcher durch Eingiessen in Wasser das Phtalidin, das Monoxyphenylanthranol,

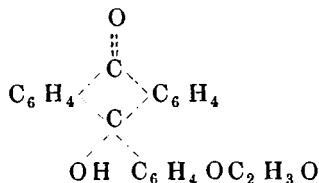
in gelben, zusammengeballten Massen gewonnen wird. In krystallisirtem Zustande wurde die Verbindung nicht erhalten. Obwohl sie deshalb nicht analysirt wurde, so gestattet doch ihre Analogie mit dem Phenyl-anthranol und das Studium des zugehörigen Phtalideïns die Aufstellung der Formel



Der Körper theilt mit den übrigen bekannten Gliedern der Phtalidingruppe deren charakteristische Eigenschaften, nämlich eine gelbe, durch prächtig grüne Fluorescenz ausgezeichnete, ätherische Lösung zu bilden¹⁾ und schon in Berührung mit Luft unter Sauerstoffaufnahme in das Phtalideïn überzugehen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure intensiv roth.

Monoxyphenyloxacetanthranol.

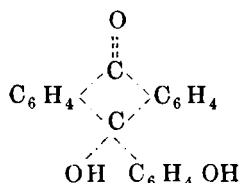
Die durch Oxydation des Monoxyphenylanthranols entstehende Verbindung, das Phtalideïn, ist ein Monoxyphenyloxanthranol. Die Oxydation vollzieht sich, wie beim Phenolphthalidin, sowohl an der Verbindung für sich, als in alkalischer oder saurer Lösung. Zur Darstellung am geeignetsten ist die Oxydation in alkalischer Lösung mit mangansaurem Kali. Man giebt zur Lösung des Phtalidins in verdünnter Natronlauge genau die zur Oxydation nöthige Menge mangansauren Kalis, (auf aus 2 Theilen Phtalin bereitetes Phtalidin kommt die aus 1 Theil Permanganat dargestellte Menge Manganat). Die Reaktion erfolgt fast momentan. Aus dem Filtrat wird das Phtalideïn durch verdünnte Schwefelsäure in gelblichen Flocken abgeschieden. Dieselben wurden nach dem Auswaschen und Trocknen sofort in die Acetylverbindung übergeführt. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 207—270° schmelzende Nadeln und erwies sich durch die Analyse als Monacetyloxyphenylanthranol von der Zusammensetzung



¹⁾ Vergl. auch Liebermann, diese Berichte XIII, 913.

	Berechnet	Gefunden
C	76.75 pCt.	76.74 pCt.
H	4.65 -	4.76 - .

Wie beim Phenylantranol und dem Phenolphthalidein entgeht also auch hier die diesen Körpern gemeinsame Hydroxylgruppe der Aetherificirung. Durch Verseifung des Acethyläthers wurde das Phtalidein dargestellt und in gelblichen Krystallen erhalten, welche bei 175° erweichen und unter Bräunung bis 194° schmelzen. Die Formel



erklärt, wie oben näher erörtert, die durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure stattfindende Bildung von Anthrachinon am glattesten.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien und Säuren ist dem des gewöhnlichen Phtalideins vollständig entsprechend.

Die alkalische Lösung ist gelb. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv rothviolett und zeigt ein Absorptionsspektrum, welches von dem des Phenolphthalideins nicht zu unterscheiden ist, nämlich drei breite, scharfbegrenzte Bänder in der Mitte des Spektrums. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Substanz sehr beständig und erst bei hoher Temperatur wird die rothe Lösung unter Bildung von Anthrachinon schmutzig braun.

392. K. Birnbaum u. Gregor Lurie: Ueber die Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 30. Juli.)

Bei physiologischen Versuchen, welche Hr. Dr. Andeer in Würzburg anstellte, wurde beobachtet, dass die Nieren von Thieren, in deren Organismus Resorcin eingeführt war, beim Erhitzen eine intensiv blaue Färbung annahmen. Die Vermuthung lag nahe, dass diese blaue Färbung bedingt sei durch die Entstehung von Resorcinammoniak, welches bekanntlich an der Luft in kurzer Zeit sich intensiv blau färbt. Da die Färbung aber nur beim Erhitzen der Resorcin enthaltenden Nieren eintrat, so musste beim Erwärmen des Objectes