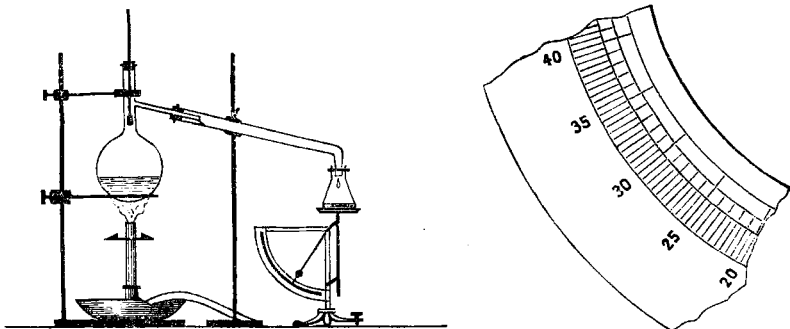


36. A. Tigerstedt: Eine Vereinfachung bei der fractionirten Destillation.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Bei der fractionirten Destillation ist es häufig von Interesse zu wissen, wie viel Substanz zwischen den verschiedenen Temperaturgraden übergeht. Diese Erkenntniß wird meistens dadurch erreicht, dass man die verschiedenen Fractionen in tarirten Kölbchen auffängt und letztere nachher wägt. Wenn es bei einer zur Orientirung ausgeführten Destillation nicht darauf ankommt, die Fractionen zu trennen, sondern nur das resp. Gewicht derselben zu kennen, so kann



man die Operation dadurch sehr vereinfachen, dass man ein Kölbchen auf eine feine Briefwaage stellt und die Flüssigkeit hineindestillirt. Der Zeiger giebt die jeweilige Gewichtszunahme an. Auf dem getheilten Kreise kann man den Stand des Zeigers für jeden Temperaturgrad notiren. Die Firma Desaga in Heidelberg liefert für diesen Zweck speciell hergestellte empfindliche Briefwagen, auf denen man 0.2—0.3 g ablesen kann. Dieselben können auch zweckmässig als Tarirwagen benutzt werden.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

37. P. Friedlaender: Ueber eine Reaction des Phenolphtaleins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

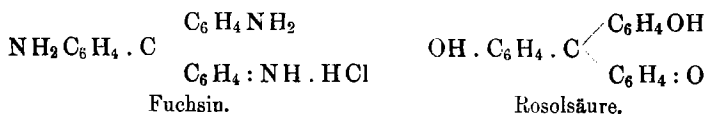
(Eingegangen am 23. Januar.)

Die von A. Baeyer aufgestellte Formel des Phenolphtaleins entspricht sowohl der Bildung wie den zahlreichen Umsetzungen desselben in durchaus befriedigender Weise. Nur eine Erscheinung findet durch sie keine Erklärung: das in reinem Zustande farblose Phenolphtalein löst sich bekanntlich in Alkalien mit intensiv rother Farbe; nach der

Baeyer'schen Formel sind in dieser Lösung (nicht isolirte) Salze anzunehmen, in denen in normaler Weise Phenolwasserstoffatome durch Alkali verdrängt sind (eine Sprengung des Lactonringes erfolgt erst auf Zusatz von überschüssigem sehr concentrirtem Alkali unter Verschwinden der Farbe) und es ist nicht recht einzusehen, warum sich diese Salze so wesentlich von der Muttersubstanz unterscheiden sollen.

Es scheint mir zulässig, zur Erklärung dieser Erscheinung das in gewissem Sinne analoge Verhalten der Rosanilinfarbstoffe heranzuziehen. Die farblosen Basen dieser Reihe geben mit Säuren unter Wasserabspaltung intensiv gefärbte Salze, in denen meist eine Bindung des Stickstoffs mit dem Methankohlenstoff angenommen wird.

Nun hat R. Nietzki¹⁾ mit Recht darauf hingewiesen, dass diese beiden so leicht in einander überführbaren Körperklassen (Fuchsin und Rosanilin) in Wahrheit eine ganz verschiedene Constitution besitzen und dass bei den Salzen eine Analogie mit den gefärbten Chinoderivaten nicht zu verkennen ist. Unter Zugrundelegung der gegenwärtig angenommenen Chinonformel liessen sich daher z. B. Fuchsin und Rosolsäure durch folgende Schemata ausdrücken:

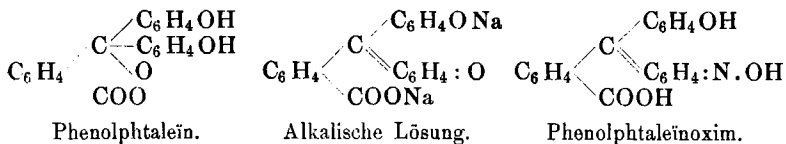


Ich glaube, dass der Hinweis auf diese Structuranalogie noch nicht genügend in seinen experimentellen Konsequenzen verfolgt worden ist. So wäre z. B. die leichte Phenylirung der Rosanilinsalze im Gegensatz zu denen des Leukanilins leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass ein Theil des Anilins wenigstens in ähnlicher Weise in das Rosanilinmolekül eintritt, wie beim Chinon, unter Chinonanilidbildung. Die wiederholt nachgewiesene Verschiedenheit des Anilinblaus vom Triphenylrosanilin (Diphenylaminblau z. B.) würde hierdurch eine einfache Erklärung finden und auch die Beobachtung, dass Triamidotritolylcarbinol (Neufuchsin) sich nur schwierig in Blau überführen lässt, verständlich werden. Ueber Versuche, die nach dieser Richtung angestellt wurden, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Die Aehnlichkeit der alkalischen Lösungen von Rosolsäure und Phenolphthaleïn legt es nahe, beiden eine ähnliche Constitutionsformel beizulegen. Während aber Rosolsäure als Chinon auch in freiem Zustande gefärbt ist, tritt die Färbung beim Phenolphthaleïn erst in Folge einer Umlagerung durch Einwirkung des Alkalis ein, deren Leichtigkeit auch nach umgekehrter Richtung beim Ansäuern nach

¹⁾ Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 88.

zahlreichen neueren Erfahrungen nichts Befremdendes haben kann. In alkalischer Lösung wäre daher eine Phenolbenzeincarbonsäure anzunehmen, deren Bildung aus Phenolphtalein durch Sprengung des Lactonringes und Wasserabspaltung zu Stande kommt:



Um eine experimentelle Basis für diese Ansicht zu gewinnen, untersuchte ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtalein und fand, dass letzteres in alkalischer Lösung in der That sehr leicht in eine Verbindung, Phenolphtaleinoxim, übergeführt wird, für welche mir nach ihren Umsetzungen die obige Constitutionsformel zunächst am wahrscheinlichsten erscheint.

Die leichte und glatte Spaltung der Verbindung in Oxybenzoylbenzoëssäure und Amidophenol spricht dafür, dass in ihr das Stickstoffatom an Benzolkohlenstoff gebunden ist und ihre Bildung entspräche dann dem analogen Uebergang von Chinon in Nitrosophenol.

In ähnlicher Weise scheinen sich nach vorläufigen Beobachtungen alle Phtaleine zu verhalten, welche in freiem Zustande ungefärbt mit Alkalien intensiv gefärbte Lösungen geben, während Fluoresceïn z. B. mit Hydroxylamin unter analogen Bedingungen nicht reagirt. Dasselbe verdankt offenbar seine Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppierung seines Moleküls.

Phenolphtaleinoxim.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Phenolphtalein mit wenig mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin, so verschwindet die rothe Farbe schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, um einer hellgelbrothen Platz zu machen. Auch bei etwas grösseren Quantitäten — 100 g Phtalein, 100 g KOH, 1 Liter Wasser, 30 g $\text{N}[\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{.HCl}$ (theor. 21.8 g) — genügt ein Erwärmen von ca. einer Viertelstunde. Um das entstandene Product in einer gut filtrirbaren Form zu erhalten, fügt man zweckmässig zu der heissen Lösung ca. 200 ccm Alkohol zu und säuert mit Essigsäure an. Das Oxim fällt als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus und ist nach dem Absaugen und Waschen mit heissem Wasser und Alkohol fast chemisch rein. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abkühlen noch wenige Gramme derselben Verbindung in etwas dunkler gefärbten Kryställchen ab. Ausbeute 90—95 g. Eine weitere Reinigung der Verbindung ist in Folge ihrer grossen Schwerlöslichkeit schwierig. Die gebräuchlichen Lösungsmittel, wie Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, nehmen

sie gar nicht auf. Sie löst sich allerdings in sehr viel siedendem Alkohol oder Eisessig und kann durch Abdestillation desselben in schimmernden gelben Blättchen erhalten werden. Doch deutet die Braunfärbung der Mutterlauge auf eine geringe Zersetzung. Zu den nachstehenden Analysen wurde deshalb die Substanz nochmals in der ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, heiss mit $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol versetzt, durch Essigsäure gefällt, und das erhaltene gelbe Krystallpulver nach sorgfältigem Auswaschen bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO_4$ Proc.: C 72.07, H 4.50, N 4.24; gef. Proc.: C 71.65, 71.05, 71.30; H 4.78, 4.77, 4.84; N 4.0, 4.3.

Präparate der aus Alkohol oder Eisessig krystallisirten, übrigen sehr schwer verbrennlichen Verbindung gaben bei der Verbrennung keine besser stimmenden Zahlen; doch halte ich die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO_4$ trotz des Kohlenstoffdeficits für erwiesen, was sich namentlich aus ihrer Spaltung ergibt. Sie wäre hiernach durch Austritt eines Moleküls H_2O aus gleichen Molekülen Phenolphthalein und Hydroxylamin entstanden. Schmelzpunkt 212° unter vorausgehender Bräunung und Zersetzung.

Phenolphthaleinoxim wird von Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien, auch Barytwasser leicht aufgenommen, wobei sich durch die verschiedene Farbe der Lösung die Existenz von 2 Reihen von Salzen constatiren lässt: wenig Natronlauge und kohlensaures Natron löst rothgelb. Auf Zusatz von mehr Natronlauge wird die Lösung rein hellgelb, färbt sich aber beim Stehen an der Luft durch Oxydation langsam dunkler. Durch Kohlensäure wird die hellgelbe alkalische Lösung zunächst rothgelb gefärbt, dann gefällt. Essigsäure scheidet das Oxim in der Kälte in gelben Flocken aus, die sich aber nach wenigen Augenblicken (unter Wasserabspaltung?) in einen fast weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag verwandeln. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Oxims gegen Mineralsäuren. Salzsäure fällt die alkalische Lösung zunächst, das ausgefallene Oxim löst sich aber bei nicht zu grosser Concentration bei weiterem Zusatz von Salzsäure mit hellgelber Farbe wieder auf. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung glitzernder gelber Kryställchen, die sich merklich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen und aus dem salzsauren Salz des Oxims bestehen, aus dem sich letzteres leicht wieder regeneriren lässt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO_4HCl$ Proc.: Cl 9.88; gef. Proc.: 9.66, 9.58.

Auch mit Schwefelsäure geht das Oxim eine Verbindung ein, die aber sehr viel leichter löslich ist und schlechter krystallisirt.

Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen eine farblose, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, alkaliumlösliche Acetylverbindung, die durch Kochen mit Alkalien nur partiell verseift und in eine alkalilösliche,

ebenfalls farblose Verbindung übergeführt wird. Letztere löst sich in starker Salzsäure mit rother Farbe und spaltet nur beim Kochen mit Mineralsäuren Essigsäure ab.

Reduction.

Die gelbe Lösung des Phenolphtaleïnoxims in schwefelsäurehaltigem Alkohol wird durch Zinkstaub bei gelindem Erwärmen rasch entfärbt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Nadeln eines Reductionsproducts aus, das auch durch Erhitzen einer sehr stark alkalischen Lösung des Oxims mit Zinkstaub erhalten werden kann. Ausbeute an reinem Product 18 g aus 20 g Oxim. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 256° , löst sich leicht in Natronlauge, sowie in starkem Ammoniak, aus dem sie sich beim Stehen an der Luft oder beim Kochen wieder in heissen Nadeln abscheidet. Unlöslich in Salzsäure. Die Analyse ergab:

Ber für $C_{20}H_{17}NO_3$ Proc.: C 75.23, H 5.33, N 4.40; gef. Proc.: C 75.25, 74.62; H 5.56, 5 68.

Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Spaltung durch Säuren und Alkalien.

Phenolphtaleïnoxim wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mit auffallender Leichtigkeit zersetzt. Es geht zunächst mit hellgelber Farbe in Lösung, die sich aber beim Kochen schnell entfärbt. Nach wenigen Minuten scheiden sich schwere weisse Blättchen ab, deren Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrt.

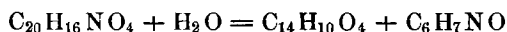
Die Verbindung ist stickstofffrei, fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Eisessig und Aether. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden und schmilzt unter Gasentwicklung bei 210° .

Analyse: Ber für $C_{14}H_{10}O_4$ Proc.: C 69.42, H 4.13; gef. Proc.: C 69.24, 69.47, 68.85; H 4.30, 4.23, 4.43.

Starke einbasische Säure. Das Silbersalz bildet feine unlösliche weisse lichtbeständige Nadelchen von der Zusammensetzung $C_{14}H_9O_4 Ag$.

Analyse: Ber. Proc.: Ag 30.95; gef. Proc.: Ag 31.4.

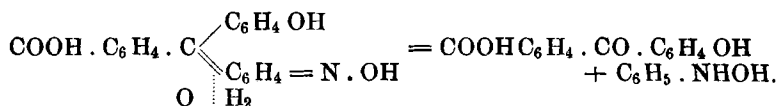
Die Fähigkeit ein Hydrazon sowie ein Oxim (die leicht ein weiteres Molekül Wasser verlieren) zu liefern, machen es wahrscheinlich, dass in der Verbindung die noch nicht dargestellte *p*-Oxy-*o*-benzoylbenzoësäure vorliegt $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C_6H_4OH \\ COOH \end{matrix}$, deren Bildung aus Phenolphtaleïn durch Wasseraufnahme nach der Gleichung



leicht verständlich ist. In der That entspricht auch die Ausbeute der Theorie fast vollständig. So wurden aus 10 g Oxim — 6.5 g Säure (theor. 6.9) aus 30 g — 19.5 (theor. 20.36) erhalten.

Schwieriger ist es, das zweite stickstoffhaltige Spaltungsproduct des Oxims, welches ebenfalls einheitlicher Natur ist, quantitativ zu isoliren. Ich verfuhr schliesslich in folgender Weise: 15 g Oxim wurden mit der 10fachen Menge Wasser und 6 g Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung ca. $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, nach dem Erkalten die ausgeschiedene Ketosäure abfiltrirt (9.9 g theor. 11.8) und das Filtrat unter Abkühlung mit 12 g Natriumbicarbonat versetzt. Die Menge des hierbei sich ausscheidenden fast weissen krystallinischen Niederschlags, der schnell abgesaugt und mit wenig Eiswasser nachgewaschen wurde, betrug nach dem Trocknen 4 g (theor. für C_6H_7NO 4.9), hinterliess beim Umkrystallisiren 0.2 g Salz und lieferte 2.8 g reine Verbindung. Bei einem zweiten Versuch wurden aus 10 g Oxim 3.2 g Rohproduct, 2.1 g reine Verbindung erhalten (theor. 3.27). Berücksichtigt man die beträchtliche Löslichkeit der Substanz in Wasser und Alkohol, so kann ihre Bildung als obiger Gleichung entsprechend angesehen werden.

Ich erwartete bei dieser Spaltung neben Oxybenzoylbenzoësäure das noch nicht dargestellte Phenylhydroxylamin $C_6H_5NH.OH$ zu erhalten, entsprechend der Zeichnung:



In der That besitzt auch die auf obigem Wege isolirte Verbindung die Zusammensetzung C_6H_7NO .

Ber. Proc.: C 66.05, H 6.42, N 12.85; gef. Proc.: C 65.86, H 6.56, N 13.26.

Leider ergab ein directer Vergleich mit Amidophenol (aus Nitrosophenol dargestellt) so viel Uebereinstimmung, dass man an einer Identität beider Verbindungen kaum zweifeln kann, obwohl es a priori nicht unwahrscheinlich ist, dass Phenylhydroxylamin sich dem Amidophenol bei vielen Reactionen sehr ähnlich verhalten wird. Die Verbindung schmolz wie Amidophenol bei 185° unter Zersetzung, löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol und Chloroform, und besass sowohl saure wie basische Eigenschaften. Die alkalische Lösung oxydirte sich schnell an der Luft, die salzsaure gab auf Zusatz von Chlorkalk Chlorchinimid (Schmp. 84° Indophenolreaction). Ein Sulfat krystallisirte aus Alkohol in charakteristischen feinen Nadeln. Nur in dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid ergab sich eine kleine Abweichung von den Literaturangaben. Die Substanz erwärmt sich mit Essigsäureanhydrid übergossen spontan und geht in ein alkalilösliches Monoacetylderivat $C_6H_6NO.COCH_3$ über, das aus Wasser in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 166° erhalten wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5NO(COCH_3)_2$ Proc.: C 62.17, H 5.70; für $C_6H_5NO \cdot COCH_3$ Proc.: C 63.57, H 5.96; gef. Proc.: C 64.06, 63.91; H 6.36, 6.22.

Monoacetylamidophenol soll bei 179° schmelzen. Ich überzeugte mich aber, dass Amidophenol bei gleicher Behandlung dasselbe Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 166° liefert (gef.: C 63.81, H 6.09).

Im Wesentlichen dasselbe Resultat erhielt ich bei der Zersetzung des Phenolphthaleïnoxims durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120° . Nur bilden sich hierbei gleichzeitig gefärbte Condensationsproducte des Amidophenols, das sich nicht quantitativ isoliren lässt.

Die Zersetzung des Phenolphthaleïnoxims durch Alkalien erfolgt schwieriger, aber in demselben Sinne wie die Zersetzung durch Säuren. Längeres Kochen mit Natronlauge ist ohne Einwirkung, erst bei 250° findet eine Spaltung statt, indem die vorher dünnflüssige Schmelze durch Ausscheidung von Natronsalzen breiig wird. Sie wurde unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und wiederholt mit Aether extrahirt. Aus der gelben ätherischen Lösung scheiden sich schon während des Abdestillirens fast farblose, flimmernde Kryställchen ab, welche durch die oben angegebenen Reactionen als Amidophenol charakterisirt werden konnten. (Aus 7.5 Oxim 1.5 g theor. 2.5.) Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und gab an Aether 5.5 g eines Säuregemenges (theor. 5.7), aus dem durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Benzoësäure extrahirt werden konnte. Schmelzpunkt 121° .

Ber. für C_6H_5COOH Proc.: C 68.85, H 4.92; gef. Proc.: C 68.70, H 5.10.

Die rückständige Säure wurde durch Ueberführung in ihr schwer lösliches basisches Bleisalz gereinigt. Sie krystallisirt aus Wasser in krystallwasserhaltigen farblosen Prismen, die nach dem Trocknen unter Zersetzung bei 210° schmolzen, mit Bromwasser Tribromphenol lieferten und bei der Verbrennung auf *p*-Oxybenzoësäure stimmende Zahlen gaben:

Ber. für $C_6H_4OHCO_2H$ Proc.: C 60.90, H 4.35; gef. Proc.: C 61.36, H 4.63.

Phenolphthaleïnoxim zerfällt daher bei der Natronschmelze in gleiche Moleküle Benzoësäure *p*-Oxybenzoësäure und *p*-Amidophenol. Die Bildung des letzteren an Stelle des zu erwartenden Phenylhydroxylamins ist auffallend und berechtigt zu der Frage, ob Phenylhydroxylamin unter den angegebenen Reactionsbedingungen ohne Umlagerung existenzfähig ist. Der einzige Repräsentant der interessanten Klasse aromatischer Hydroxylaminderivate ist bis jetzt das von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ beschriebene Diphenyldihydroxylamin $NH.OH.C_6H_4.C_6H_4.NHOH$, bei dem eine Umlagerung wegen besetzter Parastellung erschwert ist. Ohne die Möglichkeit der Darstellung des

¹⁾ Diese Berichte 20, 2477.

Phenylhydroxylamins bestreiten zu wollen, möchte ich hier nur noch auf eine Beobachtung von P. Griess¹⁾ hinweisen: Diazobenzolimid liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung *p*-Amidophenol, während man eigentlich die Entstehung von Phenylhydroxylamin erwarten sollte. Es scheint mir von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich parasubstituirte Diazobenzolimide bei dieser Reaction verhalten.

38. Otto Fischer und Ernst Franck: Ammoniumverbindungen von Azinen.

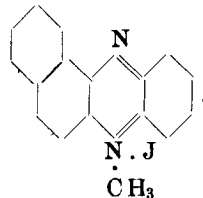
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Ammoniumverbindungen der Chinolinderivate, der Akridine, der Azine haben in neuerer Zeit mehrfache eingehende Untersuchungen erfahren, — sind doch diese Substanzen sowohl für die Kenntniss mancher Alkaloide, wie auch gewisser Farbstoffklassen z. B. der Safranine von Bedeutung. Alle neueren Untersuchungen stimmen nun darin überein, dass derartige Ammoniumverbindungen theoretisch anders constituirt sein müssen, als die gewöhnlichen quaternären Körper. Es kann daher nur erwünscht sein, neues Material zu schaffen.

Für die Bildung von Ammoniumkörpern der Azine hat man bereits einfache Methoden entdeckt, die theils auf Oxydationsprocesse der secundären Azine, wie bei der Safraninbildung oder bei der Entstehung der Azoniumbasen aus Ketonalkoholen und secundären *o*-Diaminen²⁾, theils auf directe Condensationsvorgänge von Diketonen resp. *o*-Chinonen³⁾ mit secundären *o*-Diaminen zurückzuführen sind.

Eine andere einfache Methode wurde kürzlich in einer kurzen Notiz (d. Ber. 24, 2679) angedeutet. Dieselbe beruht auf der Aditionsfähigkeit von Halogenalkylen auf Azine.

1. Methylnaphtophenazoniumjodid,



Lässt man gleiche Theile α - β -Naphtophenazin und Jodmethyl bei Gegenwart von etwas Methylalkohol etwa 10 Stunden lang im Ein-

¹⁾ Diese Berichte 19, 313.

²⁾ Diese Berichte 24, 1870.

³⁾ Diese Berichte 20, 1183; 21, 1600; 24, 1289.