

Analyse: Ber. Procente: H_2O -Verlust bei 100° 23.43, Ca 10.41.
 Gef. » » » » 23.28, » 10.66.

β -Methylpentamethencarbonsaures Silber fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederachlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich der Formel $C_7H_{11}AgO_3$ entsprechend zusammengesetzt erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.
 Gef. » » » 35.71, » 4.79, » 46.11.

Leider standen mir nicht genügende Mengen der Säure zur Disposition, um entscheiden zu können ob die Säure eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge zweier Isomerer, d. h. einer Cis- mit einer Trans- β -Methylpentamethencarbonsäure war, von denen die erstere die Methyl- und Carboxyl-Gruppen auf der gleichen, die zweite dagegen auf den beiden verschiedenen Seiten der Ebene des Pentamethenringes enthielt.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

576. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtalein-Gruppe.

(Eingeg. am 13. November.)

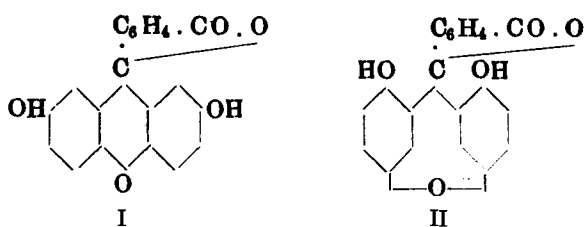
Während die Constitution des Fluoresceins — abgesehen von der Frage nach der chinoiden Structur — nun festgestellt ist, bleibt es noch immer unverständlich, weshalb das isomere Hydrochinon- und das homologe Orcinphtalein in ihren Eigenschaften von dem Fluorescein so völlig abweichen.

Wir haben deshalb diese beiden Körper zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Dabei ergab sich die überraschende Thatsache, dass bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Orcin drei isomere Phtaleine entstehen, unter ihnen, neben dem längst bekannten, auch das wahre Fluorescein der Orcinreihe. Dasselbe giebt grün fluorescirende Alkalilösungen und wird durch Brom in ein Eosin übergeführt. Dieser Theil der Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen und soll in einer folgenden Abhandlung mitgetheilt werden.

Hydrochinonphtalein.

Das Hydrochinonphtalein muss nach seiner Bildungsweise eine der beiden folgenden Formeln haben¹⁾:

¹⁾ Eine unsymmetrische Combination aus I und II ist wohl auszuschliessen.



Die erste möchte man von vornherein für wahrscheinlicher halten; sie enthält den Pyronring und lässt das Hydrochinonphtaleïn, wie das Fluoresceïn, als ein Dioxyfluoran erscheinen. Aber das Hydrochinonphtaleïn ist offenbar kein Fluoresceïn; weit mehr als diesem schliesst es sich in seinen Eigenschaften dem Phenolphtaleïn an. Vor allem besitzen seine alkalischen Lösungen starke Färbung aber keine Spur von Fluorescenz.

Nach der zweiten Formel wäre das Hydrochinonphtaleïn kein Fluoranderivat, sondern das Anhydrid eines Tetraoxydiphenylphtalids; statt des sechsgliedrigen Pyronringes enthielte es einen Achtring. Von einem solchen Ringe wäre offenbar eine weit geringere Beständigkeit als von dem selbst gegen energische Eingriffe sehr widerstandsfähigen Pyronringe zu erwarten.

Wir haben einige Versuche angestellt, um diese Fragen womöglich zu beantworten. Eine bestimmte Entscheidung haben dieselben nicht gebracht; aber sie haben einige Beiträge zur Kenntniss des Hydrochinonphtaleïns geliefert, welche im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Zunächst suchten wir darüber ins Klare zu kommen, ob vielleicht das Hydrochinonphtaleïn doch ein Fluoranderivat sei.

Aber weder liess sich nach dem, beim Fluoresceïn mit Erfolg angewandten Verfahren¹⁾ eine solche Beziehung nachweisen, noch führten Spaltungsversuche mit rauchender Salzsäure oder mit schmelzendem Aetzkali zum Ziele. In der Kalischmelze zeigt das Hydrochinonphtaleïn, selbst bei verhältnissmässig hohen Temperaturen, eine bedeutende Widerstandsfähigkeit. Erst beim Siedepunkte des *p*-Nitrotoluols (238°) konnte Abspaltung von Benzoësäure constatirt werden; daneben wurde in geringer Menge ein gelbes Harz erhalten, welches mit Kaliumchromat-Schwefelsäure Chinongeruch erkennen liess. Auch bei höheren Temperaturen wurden keine entscheidenden Resultate erzielt.

Es wurde nun versucht, krystallisirte Salze des Hydrochinonphtaleïns zu erhalten. Ist dieses ein Dioxyfluoran, so darf man die Bildung zweierwerthiger Salze erwarten; enthält es aber einen achthgliedrigen Anbydridring, so konnte dieser bei der Salzbildung ge-

¹⁾ R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1385.

sprengt werden und die Salze als Derivate eines Tetraoxydiphenylphtalids vier Aequivalente Metall enthalten. Indessen gelang es nicht, Alkali- oder andere Salze des Hydrochinonphtaleins in krystallisirter Form darzustellen. Dagegen wurde bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung einer farblosen, schön krystallisirenden Verbindung beobachtet, welche sich bei der Untersuchung als

Imidohydrochinonphtalein, $C_{20}H_{13}NO_4$

erwies. Werden 10 g Hydrochinonphtalein (nach Ekstrand dargestellt) in 150 ccm concentrirtem wässrigen Ammoniak gelöst und dann aufgekocht, so verschwindet rasch die violette Farbe und ein pulveriger, durch eine geringe Beimengung hellroth gefärbter Niederschlag fällt aus. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dass er aus kleinen linsenförmigen Krystallen besteht. Aus der Mutterlauge fallen Säuren noch eine gewisse Menge desselben Körpers. Durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Wasser zu der heiss filtrirten Flüssigkeit wird er in farblosen, stark glänzenden kleinen sechseckigen Tafeln erhalten.

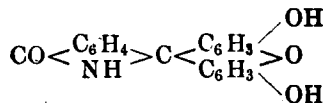
Die Verbrennung der im Xylolbade getrockneten Substanz gab nur bei innigem Mischen mit pulverigem Kupferoxyd stimmende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}NO_4$.

Procente: C 72.51, H 3.92, N 4.23.

Gef. » » 72.64, » 4.12, » 4.05, 4.22.

Dies ist die Zusammensetzung eines Imidohydrochinonphtaleins von der muthmaasslichen Constitution



Hiernach reiht sich der Körper unmittelbar dem Imidophenolphtalein von G. Errera und G. Gasparini¹⁾ sowie dem Diimidophenolphtalein von Baeyer und Burkhardt²⁾ an, womit auch seine Eigenschaften übereinstimmen.

Das Imidohydrochinonphtalein schmilzt bei 310° noch nicht; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter Verkohlung und Abgabe von Ammoniak. In Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther ist es leicht löslich; schwer löslich in Benzol und Chloroform. Alkalien lösen es farblos; durch Säuren wird es aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. In diesem Zustand wird es von Aether leicht aufgenommen, während die Krystalle sich darin schwieriger lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe; Wasser scheidet es

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 267.

²⁾ Ann. d. Chem. 202, 111.

wieder aus. Beim Kochen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, mit rauchender Salzsäure oder mit concentrirter Natronlauge konnte keine Rückbildung von Phtalein beobachtet werden.

Auch das Imidohydrochinonphtalein konnte nicht in krystallisirte Salze übergeführt werden.

Schliesslich wurde dasselbe, aber gleichfalls ohne Erfolg, bei dem von Ekstrand¹⁾ beschriebenen Pentabromhydrochinonphtalein versucht; dasselbe war ganz nach Ekstrand's Vorschrift bereitet. Doch wurde die Gelegenheit benutzt, den Bromgehalt dieses Körpers zu bestimmen, was der Entdecker unterlassen hat.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_7Br_5O_5$.

Procente: Br 55.02.

Gef. » » 54.95, 54.91.

Der Körper zeigte die von Ekstrand angegebenen Eigenschaften; namentlich löst er sich in Alkalien farblos auf.

Nachdem die Versuche, das Hydrochinonphtalein oder seine Derivate in krystallisirbare Salze überzuführen, ergebnisslos verlaufen waren, bot sich noch die Möglichkeit, der Frage seiner Constitution durch Untersuchung der Acetyl- oder Benzoylderivate näher zu kommen. Ein Dioxyfluoran lässt nur die Bildung zweifach acyilirter Verbindungen erwarten, während die zweite der in Betracht gezogenen Formeln auch die Existenz von Tetraacetyl- bzw. Tetrabenzoylderivaten als möglich erscheinen lässt.

Ekstrand erhielt durch Erhitzen des Phtaleins mit Essigsäureanhydrid das Diacetat, $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Diese Thatsache kann aber zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht herangezogen werden, da unter den obwaltenden Bedingungen die Sprengung eines etwa vorhandenen Anhydridringes nicht zu erwarten ist. Ganz anders, offenbar günstiger für die Bildung eines Tetraderivates, liegen dagegen die Verhältnisse bei der Schotten-Baumann'schen Art des Operirens, bei welcher die Acyilirung in wässrig-alkalischer Lösung ausgeführt wird. Der auf Grund dieser Erwägung ausgeführte Versuch führte indessen zu einem

Hydrochinonphtaleindibenzoat, $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$.

7 g Phtalein werden in 300 ccm 10 procentiger Natronlauge gelöst, wobei die anfangs violette Farbe bald in eine bräunliche umschlägt. Man giebt nun 30 ccm Benzoylchlorid hinzu und versetzt darauf die Flüssigkeit durch einen Witt'schen Centrifugalrührer in lebhaftige Bewegung. Sofort erfolgt Trübung und Bildung eines weissen Niederschlages, der sich leicht absetzt. Man wäscht ihn mit

¹⁾ Diese Berichte 11, 713.

heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und trocknet ihn scharf, wobei anhaftende, durch Waschen kaum zu entfernende Benzoëssäure wegsublimirt. Umkrystallisiren aus Benzol und Waschen mit Alkohol liefert das Product bald rein weiss. Aus der ersten Mutterlauge fällt Zusatz von Alkohol noch eine weitere Menge reiner Substanz.

Das Hydrochinonphtaleindibenzoat krystallisirt in dicken, farblosen Nadeln vom Schmp. 252—253°. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. In Alkalien ist es unlöslich und wird erst durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, gleichfalls unter Verseifung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{10}O_6(C_7H_5O)_4$.

Procente: C 75.21, H 3.91.

Ber. für $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$.

Procente: C 75.55, H 3.74.

Gef. » » 75.76, 75.53, » 3.71, 3.65.

Die Analysen entscheiden für ein Dibenzoat; indessen beträgt der Unterschied der für die beiden Formeln berechneten Zahlen sowohl bei Kohlenstoff als bei Wasserstoff nur einige Zehntel Procent. Es erschien daher geboten, die Zusammensetzung der Verbindung noch anderweitig und sicherer zu controlliren. Ein Mittel hierzu bot die Molekulargewichtsbestimmung: die Molekulargrösse des Dibenzoates berechnet sich zu 540, diejenige des Tetrabenzoates zu 766.

Um die für Verbindungen wie die vorliegende geeigneten Versuchsbedingungen kennen zu lernen, wurde zunächst die Molekulargrösse des Fluoresceïnbenzoates bestimmt. Diese Verbindung erhielt Baeyer durch Erwärmen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 215°. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode wurde derselbe Körper erhalten, jedoch in viel schlechterer Ausbeute als bei dem Hydrochinonphtaleïn. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 216—217°.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate ausgeführt. Bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergaben sich aber viel zu niedrige Werthe; die Löslichkeit des Körpers in kaltem Benzol ist, in Rücksicht auf die wegen des hohen Molekulargewichtes erforderliche grosse Menge der Substanz, zu gering. — Bessere Resultate wurden bei Anwendung von Naphtalin als Lösungsmittel erzielt:

Mol.-Gew.: Ber. für $C_{20}H_{10}O_6(C_7H_5O)_4$: 766.

» » $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$: 540.

Gef. 490, 500.

Das Hydrochinonphtaleinbenzoat ergab folgende Zahlen

Concentration auf 100 Naphtalin	Temperatur- erniedrigung	Molekular- gewicht
0.872	0.120°	509
1.83	0.253	507
2.667	0.338	553
3.655	0.461	555

Es liegt also auch hier unzweifelhaft das Dibenzoat vor.

Eine weitere Bestätigung erhielt dieses Ergebniss durch die directe Bestimmung der bei der Verseifung frei werdenden Benzoësäure (siehe die folgende Abhandlung). Auch hier wurde das Fluorescein-dibenzoat zum Vergleiche herangezogen. Dieser Körper muss, ebenso wie Hydrochinonphtaleindibenzoat, bei der Verseifung 45.2 pCt. Benzoësäure liefern; die Tetrabenzoate dagegen 63.7 pCt. Es wurden erhalten:

aus Fluoresceindibenzoat . . . 45.6, 46.6 pCt.

› Hydrochinonphtaleindibenzoat 47.2, 46.9 46.1 pCt.

Die Versuche, über welche im Vorstehenden berichtet ist, führen zu dem Ergebnisse, dass der im Hydrochinonphtalein enthaltene Anhydridring eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt, so dass das Phtalein unter den eingehaltenen Bedingungen nicht in ein Tetraoxydiphenylphtalid übergeführt wird. Hiermit stimmen auch die Erfahrungen, welche Ekstrand¹⁾ an dem schon von Grimm²⁾ erhaltenen Hydrate des Hydrochinonphtaleins machte. Er glaubt, dass das Wasser als Krystallwasser und nicht unter Bildung eines Tetrahydrates ins Molekül eingetreten ist; insbesondere ist ihm die Darstellung eines Tetraacetylphthalins aus dem Hydrate nicht gelungen.

Das Hydrochinonphtalein aus diesen Gründen als ein Fluoranderivat und den in ihm enthaltenen Anhydridring als Pyronring zu betrachten, wäre offenbar zu weit gegangen. Sollte diese Auffassung richtig sein, so müsste der Mangel an Fluorescenz auf die Stellung der Hydroxylgruppen geschoben werden; ein Schluss, welcher im Hinblick auf die später mitzutheilenden Erfahrungen am Orcinphthalin nicht geradezu als unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. u. techn. Chemie.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Berichte 6, 506.