

Kochen erreichte die Ausbeute an Aethylester noch nicht die Hälfte der Theorie. Deshalb ist hier das bekannte Verfahren von Malaguti¹⁾: »Lösen der Schleimsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure und Eintragen in Alkohol« vorzuziehen. Dagegen lässt sich der Methylester bei 100° in geschlossenen Gefässen recht gut darstellen, und die Methode hat gegenüber der Malaguti'schen den Vortheil, dass das Product sofort rein ist und dass der im Ueberschuss angewandte Methylalkohol nicht verloren geht.

Durch die vorliegenden Beobachtungen kommen wir zu dem Schlusse, dass von den gewöhnlichen Veresterungsmethoden keine einzige für alle Fälle zu empfehlen ist. Man wird vielmehr gut thun, für jede einzelne Säure die günstigsten Bedingungen besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeuten liefert, hat das Verfahren den Vortheil, dass der überschüssige Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann und dass die Entfernung der Mineralsäure keine Schwierigkeiten bietet; insbesondere ist dasselbe dort zu empfehlen, wo concentrirte Mineralsäuren die Producte zerstören können.

632. J. Herzig und H. Meyer: Zur Kenntniss der Phtaleine.

(Eingegangen am 24. December.)

Die Arbeit von R. und H. Meyer im letzten Heft dieser Berichte veranlasst uns, zur Wahrung unseres Arbeitsgebietes folgende, zum Theil noch unvollständigen Versuche über die Natur der Phtaleine mitzutheilen.

Verschiedene Umstände schienen uns darauf hinzudeuten, dass die Vorstellung Friedländer's von der Constitution des Natriumsalzes des Phenolphtaleins nicht zutreffend sei. Versuche zur Alkylierung des Phenolphtaleins in alkalischer Lösung haben uns nämlich gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Phenolphtaleins 85—90 pCt. des Lactondimethyläthers erhält. Derselbe ist weiss und zeigt, wie seinerzeit genauer berichtet werden soll, alle für die Lactonäther charakteristischen Eigenschaften, wie sie Nietzki und Schroeter²⁾, sowie Fischer und Hepp³⁾ beim farblosen Diäthylfluoresceïn beschrieben haben.

Die ungezwungene Erklärung der Bildung dieses Aethers in so guter Ausbeute macht, wenn man die Formel des Natriumsalzes nach

¹⁾ Ann. Chem. et de Phys. [2] 63, 86.

²⁾ Diese Berichte 28, 44 ff.

³⁾ Diese Berichte 27, 2790.

Friedländer annimmt, grosse Schwierigkeiten. Es ist aber andererseits kein zwingender Grund dafür vorhanden, dem Aether eine andere Configuration zuzuerkennen, wie dem ihm zu Grunde liegenden Salze, zumal uns zur Erklärung der Färbung der gelösten Salze verschiedene Möglichkeiten zu Gebote stehen, von denen jede für sich zu diesem Zwecke vollkommen ausreicht.

Für's Erste wissen wir durch die ausgezeichneten Experimente von Nietzki und Schroeter, dass beim Fluoresceïn neben dem Lactonäther immer geringe Mengen chinoïder Aether entstehen und dass wir demgemäss Gemische von chinoïden und lactonartigen Salzen in der Lösung annehmen dürfen, wobei eine minimale Menge eines chinoïden Salzes das eventuell ungefärbte Hauptproduct, das lactonartige Salz, verdecken kann. Weiterhin ist es ja nicht unmöglich, dass ein ungefärbtes Lactonsalz durch Ionisirung eine gefärbte Lösung geben kann. Wir können uns beispielsweise ganz gut denken, dass Fluoresceïn als solches nach Nietzki chinoïd constituirt, dass das lactonartige Kalium- oder Natriumsalz ganz ungefärbt ist, und dass die Färbung der Lösung entweder von der Beimengung an chinoïden Salzen oder von der Ionisirung des lactonartigen Salzes oder endlich von beiden Umständen zugleich herrührt.

Die Thatsache, dass das Fluoresceïn mit Alkohol und Salzsäure sich nicht esterificiren lässt, scheint uns kein vollwerthiger Beweis gegen die chinoïde Natur des Fluoresceïns im freien Zustande zu sein. Wie das Fluoresceïn in alkalischer Lösung hauptsächlich in der Lactonform existirt, ebenso kann es ja auch in der Verbindung mit Salzsäure lactonartig auftreten. Dass derartige Verbindungen leicht entstehen, beweist die von Nietzki und Schroeter beschriebene Verbindung des lactonartigen, weissen Diäthylfluoresceïns mit Salzsäure. Eine weitere Thatsache, die möglicherweise hierher gehören dürfte, ist die, dass der lactonartige Dimethyläther des Phenolphtaleïns sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löst, genau so, wie Phenolphtaleïn selbst.

Schon Baeyer hat beobachtet, dass alkalische Lösungen von Phenolphtaleïn von einem Ueberschuss an Alkali entfärbt werden, und führt die Entfärbung auf die Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_4$ zurück. Wenn nun auch die Bildung dieser Salze durch das Verhalten der lactonartigen Aether des Fluoresceïns und Phenolphtaleïns sowie des Phtalophenons selbst sehr wahrscheinlich wird, so möchten wir doch erwähnen, dass diese Erscheinung im Sinne der neuen Theorie auch einer anderen Erklärung Raum lässt. Sie könnte nämlich auch durch vollständigen Rückgang der Dissociation gegeben sein. Vorausgesetzt, dass die Ionisirung des Phenolphtaleïns durch Erwärmen gefördert wird, wäre damit zugleich die merkwürdige von Baeyer beobachtete Thatsache erklärt, dass die durch einen Ueber-

schuss an Alkali entfärbte Lösung durch Erwärmen wieder gefärbt wird und diese Färbung beim Erkalten wieder verschwindet. Weitere Versuche, die wir in dieser Richtung machen wollen, sollen über die Zulässigkeit dieser Erklärungsweise entscheiden¹⁾.

Was nun das Oxim des Phenolphtaleins betrifft, so ist es uns aufgefallen, dass das Acetylderivat desselben nach Friedländer in Alkali unlöslich sein soll, was mit der von demselben Autor aufgestellten Constitutionsformel nicht in Einklang gebracht werden kann. Unsere Erfahrungen bei der Alkylierung sowie unsere Bedenken beim Oxim haben wir Hrn. Prof. Friedländer mitgeteilt, der uns erklärt hat, dass er schon seit längerer Zeit seine Interpretation der Oximbildung für nicht ganz zutreffend hält und dies auch gelegentlich²⁾ schon angedeutet hat. Er hat uns das Studium des Oxims überlassen, wofür wir ihm hiermit unseren besten Dank abstaten. Unsere Versuche sind noch nicht so weit gediehen, dass wir definitive Resultate mittheilen könnten. Sicher nachgewiesen ist bis jetzt, dass das Acetylproduct des Oxims nicht einheitlich ist und ein Gemisch von zwei, möglicherweise sogar von drei Körpern darstellt. Im Gegensatz hierzu scheint das von Friedländer beschriebene Reductionsproduct ein chemisches Individuum zu sein, und wird das genaue Studium desselben hoffentlich einiges Licht auf die Constitution des Oxims werfen. Zu demselben Zweck sind auch einige andere Versuche in Angriff genommen worden.

Chinoide Aether des Phenolphtaleins konnten wir bis jetzt krystallisirt nicht erhalten. Sie sind amorph, schwer zu reinigen; lösen sich aber in Kalilauge mit rother Farbe, wie Phenolphtalein selbst.

Alle bisher dargestellten Acetylivate der Phtaleine waren ihrer Zusammensetzung nach lactonartig und dementsprechend auch farblos. Es war von Interesse zu erfahren, wie sich in Bezug auf Färbung das Derivat eines chinoïden Äthers verhalten wird, bei dem ohne Verseifung der Uebergang in die Lactonform nicht möglich ist. Zu diesem Behufe haben wir das Acetylderivat des chinoïden farbigen Monoäthylfluoresceins von Nietzki und Schroeter dargestellt und konnten uns überzeugen, dass dieser Aether nur eine Acetylgruppe aufnimmt und ein intensiv gelbbraun gefärbtes Acetylproduct liefert, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 188—190° krystallisirt.

Eine weitere Beobachtung wollen wir erwähnen, die wir genauer verfolgen wollen, da dieselbe uns nicht unwichtig erscheint. Nietzki

¹⁾ Ohne alle einschlägigen Versuche citiren zu wollen, möchten wir nur erwähnen, dass beispielsweise beim Eosin eine derartige Erklärungsweise bereits ausführlich von Edgar Buckingham Zeitschr. physikal. Chem. XIV, 129 ff. gegeben wurde.

²⁾ Friedländer und Stange, diese Berichte 26, 2260.

und Schröter haben durch Verseifung des chinoïden Diäthyläthers einen Monoäthyläther erhalten, der gelb gefärbt ist und ein weisses Acetylderivat liefert, von welchem diese Autoren behaupten, dass hier offenbar eine lactonartige Verbindung vorliegt.

Wir haben diesen Versuch wiederholt, um durch eigene Beobachtung zu entscheiden, in welchem Stadium der Uebergang der chinoïden in die Lactonform vor sich geht. Dabei hat sich folgende merkwürdige Thatsache ergeben. Wenn man den chinoïden Diäther oder das Acetylproduct des chinoïden Hydroxyläthers von Nietzki und Schröter mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis verseift, dann mit Wasser und mit einem geringen Ueberschuss von Säure versetzt, so bekommt man eine gelbe Ausscheidung und eine fluorescirende Lösung.

Schüttelt man das Ganze mit Aether durch, so geht die ausgeschiedene Substanz in Aether, welcher absolut farblos bleibt, und ebenso verliert die wässrige Lösung fast jede Fluorescenz. Wird der Aether abgedunstet, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz ab, welche entschieden die Tendenz zeigt, sich gelb zu färben. Absolut weiss haben wir die Substanz nicht erhalten können, aber andererseits hatten wir entschieden den Eindruck, als ob man es hier eigentlich mit einer farblosen, aber sehr empfindlichen Substanz zu thun hätte. Die Abscheidungen waren an einigen Stellen ganz weiss, an anderen gelblich gefärbt. In der Capillare färbt sich die Substanz bei steigender Temperatur immer mehr, bis sie endlich bei der von Nietzki und Schröter angegebenen Temperatur — 250° — als orange gelbe Verbindung schmilzt. Ebenso nimmt auch die Tinction der Krystalle beim Umkrystallisiren immer mehr zu.

Wenn es uns in der Folge gelingen sollte, unsere vorläufige Ansicht, dass hier eine Lactonform vorliegt, welche erst nach und nach beim Umkrystallisiren in die chinoïde Modification übergeht, durch einwandfreie Versuche zu beweisen, so wäre damit die merkwürdige Thatsache erklärt, dass Nietzki und Schröter beim Bromiren dieser Verbindung kein dem Eosin analoges Derivat erhalten konnten.

Die von uns mit Orcin- und Hydrochinonphtaleïn bereits begonnene Untersuchung werden wir bis zum Abschluss der diesbezüglichen Arbeiten von Richard Meyer und Heinrich Meyer verschoben.

Alle anderen hier kurz und unvollständig skizzirten Versuche werden wir fortsetzen und werden darüber seinerzeit in den Monatsheften für Chemie ausführlich berichten.