

Entwirrung der soeben erwähnten, nicht ganz einfachen Verhältnisse wesentlich erleichtern dürfte.

Ich bemühe mich zur Zeit, die Pinonsäure zu isoliren, welche beim Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. f. liefert, und auch die einzelnen Bestandtheile, welche sich in dem durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhaltenen, nicht destillirten flüssigen Säuregemenge vorfinden, von einander zu trennen.

Sobald diese Versuche bestimmte Ergebnisse geliefert haben, werde ich dieselben ebenso wie die von Semmler und mir ausgeführte Pinenuntersuchung mit allen experimentellen Einzelheiten veröffentlichen.

Ich begrüsse es mit Freuden, dass auch Hr. v. Baeyer eine Untersuchung begonnen hat, welche auf die Aufklärung der chemischen Constitution des Pinens abzielt.

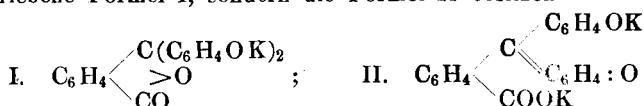
---

**24. A. Bistrzycki und K. Nencki: Notiz zur Constitution der Phenolphthalein-Alkalusalze.**

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die jüngst erschienenen Mittheilungen von R. und H. Meyer<sup>1)</sup> und von Herzig und H. Meyer<sup>2)</sup> veranlassen uns, über einen Versuch zu berichten, den wir schon vor mehr als Jahresfrist angestellt haben, jedoch erst im Zusammenhange mit anderen ähnlichen Versuchen veröffentlichen wollten.

Aehnlich wie R. und H. Meyer das Hydrochinonphthalein und Fluorescein, haben wir das Phenolphthalein in alkalischer Lösung benzoylirt, doch geleitet von einer etwas anderen Erwägung: Bekanntlich haben Bernthsen<sup>3)</sup> und Dehnst<sup>4)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass die Alkalusalze des Phenolphthaleins nicht die ihnen früher zugeschriebene Formel I, sondern die Formel II besitzen:



Diese Ansicht erhielt durch P. Friedländer<sup>5)</sup> eine starke Stütze, welcher beobachtete, dass das Phenolphthalein in alkalischer Lösung, entsprechend der Formel II, ein Oxim liefern kann. Wir glaubten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2962.

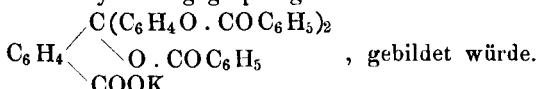
<sup>2)</sup> l. c. 28, 3258.

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 16 (1892), 1957.

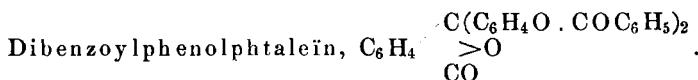
<sup>4)</sup> l. c. 17 (1893), 654.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 172. Ganz neuerdings ist die Constitution des Oxims wieder zweifelhaft geworden; vergl. Herzig und H. Meyer, a. a. O.

nun, durch Benzoyliren des Phenolphthaleins bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (nach Schotten) eine Entscheidung zwischen den Formeln I und II treffen zu können. Es war zu erwarten, dass eine nach I constituirte Verbindung ein in verdünnten wässrigen Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat, ein nach II gebauter Körper ein alkalilösliches Monobenzoylderivat liefern würde. Möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich, war ferner, dass, der Formel I entsprechend, der Anhydridring gesprengt und ein alkalilösliches Tribenzoylderivat,



Der Versuch ergab das Entstehen von



Fügt man zu einer gut gekühlten, filtrirten Lösung von 3.2 g Phenolphthalein (1 Mol.) und 5 g Kaliumhydroxyd (9 Mol.) in 70 ccm Wasser unter stetem Schütteln 5.6 g Benzoylchlorid (4 Mol.), so entsteht ein weisser Niederschlag (3.5 g), ohne dass die rothe Lösung entfärbt wird. Derselbe wurde abfiltrirt, mit verdünnter Kalilauge, in der er unlöslich ist, fein zerrieben, ausgewaschen, mit starkem Alkohol zweimal ausgekocht und aus heissem Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin umkristallisiert. Die so gereinigte Verbindung bildet feine, kleine, farblose Prismen, welche Krystallbenzol enthalten und im Vacuum über Paraffin<sup>1)</sup> oder beim Trocknen bei erhöhter Temperatur verwittern. Benzolfrei schmilzt die Substanz bei 169°. Sie ist leicht in Aceton, Benzol und in heissem Eisessig, schwer selbst in heissem Alkohol löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_6$ .

Procente: C 77.57, H 4.18.

Gef.      »      77.66,      » 4.25.

Ein Monobenzoylderivat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , würde 76.78 pCt. Kohlenstoff und 4.27 pCt. Wasserstoff, ein Tribenzoylderivat,  $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{O}_8$ , 75.92 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff enthalten. Beide sollten, dem Obigen zufolge, in Alkali löslich sein.

Demnach hat das Phenolphthalein hier auch in der alkalischen Lösung nach der alten Formel I reagirt, analog den erwähnten Beobachtungen von R. und H. Meyer beim Fluorescein.

Ueber einige ähnliche Acylirungen soll später berichtet werden.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte 12, 1294.