

aus, so ist die Bildung von Hydropyrrolen möglich und von Morpholinen, mit denen das Auftreten von Skatol nach den beim Thebain u. s. w. gemachten Erfahrungen<sup>1)</sup> sich in genetischen Zusammenhang bringen lässt.

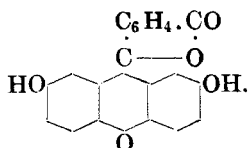
Hrn. Dr. C. Schwickerath bin ich für seine gefällige und eifrige Mitarbeit bei der Gewinnung des Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

501. Richard Meyer und Oskar Spengler:  
Zur Constitution der Phtaleinsalze.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 3. August 1903.)

Die Constitution des Hydrochinonphtaleins kann jetzt als festgestellt gelten: es ist ein dem Fluorescein isomeres Dioxyfluoran<sup>2)</sup>:



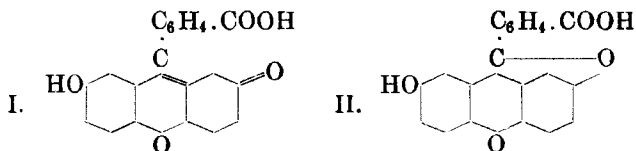
Aber das Hydrochinonphtalein gleicht in seinem Verhalten keineswegs dem Fluorescein, sondern vielmehr dem Phenolphtalein. Im freien Zustande ist es farblos, in Alkalien löst es sich, ohne Fluorescenz, mit intensiv violetter Farbe. Diese Farbe ist weniger lebhaft und zugleich weniger beständig, als die der alkalischen Phenolphtaleinlösung; nach kurzem Stehen geht sie in ein schmutziges Braun über. Säuert man die verfärbte Lösung an, so fällt aber unverändertes Phtalein aus, welches sich in Alkali von neuem mit violetter Farbe löst.

Die Frage nach der Constitution der gefärbten Alkalisalze bietet beim Hydrochinonphtalein noch grössere Schwierigkeiten, als bei anderen Phtaleinen. Gegenwärtig nimmt wohl die Mehrzahl der Chemiker für das freie Phenolphtalein die Lactonformel an, für seine

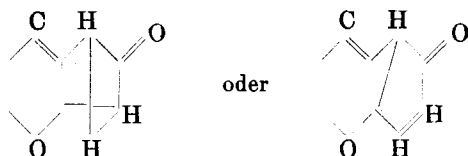
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 168 [1899].

<sup>2)</sup> R. Meyer und H. Meyer, diese Berichte 28, 2959 [1895]; R. Meyer und L. Friedland, diese Berichte 31, 1739 [1898].

gefärbten Alkalisalze dagegen die Chinonformel<sup>1)</sup>, während bei dem auch im freien Zustande gefärbten Fluorescein letztere Formel sowohl für den freien Farbstoff wie für die Salze bevorzugt wird. Will man auch das Hydrochinonphtalein in alkalischer Lösung chinoid formulieren, so gelangt man zu einem Metachinon I oder II<sup>2)</sup>:



Die Formel I würde die folgende Atombindung innerhalb des metachinoïden Benzolringes bedingen:

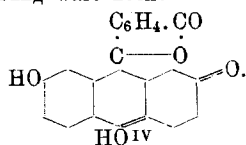


Metachinone sind ja bisher nicht bekannt. Wenn sie überhaupt existenzfähig sein sollten, so bedarf es offenbar ganz besonderer, noch nicht aufgefundener Bedingungen, um die sich ihrer Bildung entgegensetzenden Widerstände zu überwinden. Um so weniger leicht wird man sich zu der Annahme entschliessen, dass bei dem in verdünnter Lösung durch die geringste Spur Alkali herbeigeführten Farbumschlag des Hydrochinonphtaleins die für die Bildung eines Metachinons erforderlichen Umstände gegeben sind. Berücksichtigt man freilich, dass Orthochinone, welche in der Benzolreihe kaum bekannt sind, sich in der Naphtalinreihe leicht bilden, so bliebe noch zu erwägen, ob nicht vielleicht die eigenthümliche Atomgruppierung im Moleküle des Hydrochinonphtaleins der Bildung eines Metachinons besonders günstig sein könnte.

Andererseits spricht Manches dafür, den Farbumschlag der Phtaleine, entsprechend Ostwald's Theorie der Indicatoren<sup>3)</sup> auf

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, IV. Aufl. S. 162 f. [1901]; V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem. II<sup>2</sup>, S. 156, 160 [1901]; dagegen Georgievicz, Farbenchem., II. Aufl., 184 [1902].

<sup>2)</sup> Eine andere Auffassung wäre noch:

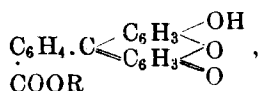


<sup>3)</sup> Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie, II. Aufl., S. 116 [1897].

Ionisation zurückzuführen. Die freien, farblosen Phtaleine enthielten hiernach die unveränderten Molekeln, während die Farbe ihrer Alkali-lösungen den bei der Salzbildung auftretenden Ionen zuzuschreiben wäre. Ich habe schon vor mehreren Jahren eine Beobachtung mitgetheilt, welche geeignet ist, diese Auffassung zu stützen<sup>1)</sup>. Die rothe Lösung, welche man durch Einwirkung einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkali auf Phenolphtalein erhält, wird durch Zusatz von Alkohol<sup>2)</sup> entfärbt, was ungezwungen durch Zurückdrängung der Dissociation erklärt werden könnte. Zusatz einer gleich grossen Wassermenge bewirkt nur eine entsprechende Schwächung, aber nicht das Verschwinden der Farbe. Fügt man zu der durch Alkohol entfärbten Lösung etwas Wasser, so färbt sie sich wieder rosa. Hydrochinonphtalein zeigt entsprechende Erscheinungen, doch ist der Unterschied des Verhaltens gegen Wasser und Alkohol hier noch ausgeprägter. Neuerdings hat O. Fischer<sup>3)</sup> ähnliche Beobachtungen gemacht und sie auch im gleichen Sinne gedeutet.

Die Frage nach der Natur der Hydrochinonphtaleinsalze schien mir von Interesse für die organische Chemie im allgemeinen, dann aber auch für die Theorie der Indicatoren und der organischen Farbstoffe. Ich habe deshalb gemeinsam mit Hrn. O. Spengler eine Untersuchung begonnen, um womöglich experimentelle Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen. Im Verlaufe dieser Arbeit machte sich aber sehr bald die Nothwendigkeit geltend, auch das Phenolphtalein in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

Wenn das Hydrochinonphtalein in einer chinoiden Form auftreten kann, so ist die Existenz eines Carboxylesters,



zu erwarten. Um zu einem solchen zu gelangen, schlugen wir zunächst denselben Weg ein, welcher R. Nietzki und P. Schröter<sup>4)</sup> zu dem entsprechenden Fluoresceinester geführt hat. Hydrochinonphtalein wurde zu Phtalin reducirt und dieses esterificirt. So wurde auch ein wohlcharakterisirter Phtalinester gewonnen, welcher aber bei der Oxydation kein fassbares Product lieferte. Auch der Versuch, den Phtalinester zu bromiren und ihn dann zu einem gebromten

<sup>1)</sup> Jahrbuch d. Chem. 9, 404 [1899].

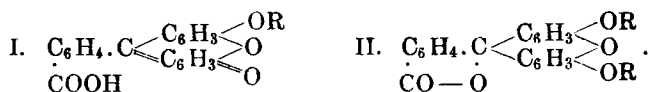
<sup>2)</sup> Derselbe reagirte absolut neutral.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Farb.- und Text.-Chem. 1, 281. Vergl. dagegen A. G. Green, *ibid.* 413; R. Hirsch, diese Berichte 35, 2874 [1902]; O. Schmatolla, *ibid.* 3905.

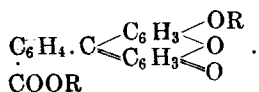
<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 44 [1895].

Phtaleinester zu oxydiren<sup>1)</sup>, gab kein befriedigendes Resultat. Ebenso wenig wurde der gewünschte Ester erhalten, als Hydrochinonphtalein im Sinne der von W. Feuerstein und J. Wallach<sup>2)</sup> beim Fluorescein durchgeführten Umsetzung mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt wurde.

Wir untersuchten hierauf die Aetherificirung des Hydrochinonphtaleins in alkoholisch-alkalischer Lösung. Wenn diese das Phtalein in chinoïder Form enthält, so war hierbei die Bildung von Monoalkyläthern (I) zu erwarten, anderen Falles die von Dialkyläthern (II):



Der Versuch entschied im Sinne von II: es wurden ein farbloser, alkaliumlöslicher Dimethyläther und ein entsprechender Diäthyläther erhalten. Man könnte vielleicht noch annehmen, dass bei der angewandten Alkylierungsmethode ausnahmsweise auch die Carboxylgruppe esterificirt wurde. In diesem Falle wären die erhaltenen Verbindungen zu formuliren:



Aber eine solche Annahme hat wohl wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da die angewandte Methode eher zur Verseifung eines Carboxylesters als zu seiner Bildung geeignet erscheint. Auch spricht die Farblosigkeit der gewonnenen Aether für ihre lactoïde Constitution. Um Gewissheit hierüber zu erhalten, wurde versucht, den Dimethyläther mit alkoholischem Kali zu verseifen. Dabei resultirte eine Lösung, welche allerdings beim Verdünnen mit Wasser nicht gefällt wurde. Als aber aus der wässrig-alkoholischen Lösung der Alkohol abgedampft oder die Lösung angesäuert wurde, fiel der ursprüngliche Aether unverändert wieder heraus. Verseifung war also nicht erfolgt. Dagegen entspricht das beobachtete Verhalten des Aethers vollkommen dem des Fluorans<sup>3)</sup>; offenbar beruht es auf einer hydrolytischen Spaltung des Lactonringes, welcher aber ebenso leicht wieder geschlossen wird.

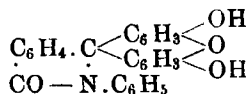
Um noch eine weitere Controlle für die obige Formel II zu gewinnen, haben wir das Hydrochinonphtalein in ein Anilid übergeführt und dieses alkylirt. Da bei der Darstellung des Anilids das

<sup>1)</sup> Vergl. R. Nietzki u. E. Burekhardt, diese Berichte **30**, 175 [1897].

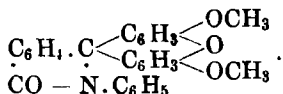
<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2641 [1901].

<sup>3)</sup> R. Meyer, diese Berichte **24**, 1417 [1891].

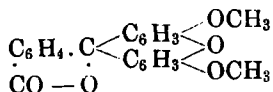
Phtalein im freien Zustande angewandt wurde, so kann das Anilid nur die lactoide Constitution:



besitzen. Dem entspricht auch sein Verhalten: es ist in Alkali farblos löslich. Durch Methylierung in alkoholisch-alkalischer Lösung giebt es den farblosen, in Alkali unlöslichen Dimethyläther:



Gelingt es aus diesem das Anilin wieder abzuspalten, so muss ein unzweifelhaft lactoider Hydrochinonphtaleindimethyläther:



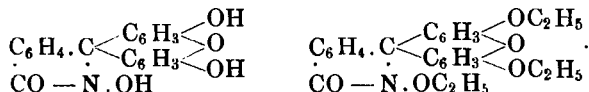
erhalten werden. Es war von Wichtigkeit, festzustellen, ob er mit dem durch directe alkalische Alkylierung des Hydrochinonphtaleins erhaltenen Dimethyläther identisch ist. In diesem Falle wäre für den Letzteren die obige Formel II erwiesen. Die Spaltung des Anilidäthers gelang durch Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure auf 180°; es resultirte ein Hydrochinonphtaleindimethyläther, welcher in Krystallform und Schmelzpunkt mit dem direct aus dem Phtalein erhaltenen übereinstimmte.

Wir haben ferner die Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydrochinonphtalein studirt, über welche bisher nur eine ganz kurze vorläufige Angabe von P. Friedlaender und A. Stange<sup>1)</sup> vorliegt. Setzt man zu einer Lösung des Phtaleins in wässriger Natronlauge salzsaures Hydroxylamin, so schlägt die violette Farbe in der Kälte langsam, beim Erwärmen plötzlich in Kirschroth um. Durch Säure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, wird dann das Reactionsproduct als gelber Niederschlag ausgefällt. Die nähere Untersuchung desselben führte zu dem unerwarteten Ergebnisse, dass sich drei isomere Körper von der Zusammensetzung eines Hydrochinonphtaleinoxims gebildet hatten. Das Hauptproduct ( $\alpha$ ) ist farblos, die beiden in viel geringerer Menge auftretenden Begleiter ( $\beta$  und  $\gamma$ ) sind gelb gefärbt. Der Eine von ihnen ( $\beta$ ) löst sich in Holzgeist mit intensiv grüner Fluorescenz. Derselbe lässt sich in den nicht fluorescirenden gelben Körper  $\gamma$  umwandeln, wonach wohl anzunehmen ist, dass diese

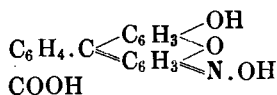
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2259 [1893].

beiden Oxime stereoisomer sind. Die genauere Untersuchung dieses Punktes kann erst erfolgen, sobald eine grössere Menge Material zur Verfügung steht.

Der farblose Körper  $\alpha$  löst sich in Alkali ohne Farbe und ohne Fluorescenz. Durch Jodäthyl wird er in alkalischer Lösung in einen Triäthyläther übergeführt, welcher farblos ist und sich in Alkali nicht mehr löst. Hiernach können dem farblosen Körper  $\alpha$  und seinem Triäthyläther nur die folgenden Formeln zukommen:

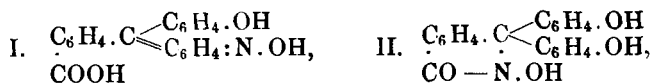


In den beiden gelb gefärbten Oximen könnte man die geometrisch isomeren Modificationen des chinoïden Körpers:



vermuthen, entsprechend der Formulirung, welche P. Friedlaender seinem Phenolphtaleïnoxim ertheilt hat. Diese Formulirung ist freilich inzwischen zweifelhaft geworden<sup>1)</sup>.

Da wir eine nähere Untersuchung der beiden, nur in geringer Menge auftretenden gelben Oxime des Hydrochinonphtaleïns noch nicht ausführen konnten, so erschien es uns nothwendig, das Studium des Phenolphtaleïnoxims selbst aufzunehmen. Je nachdem man dieser gelb gefärbten Verbindung die Chinonformel I oder die Lactonformel II ertheilt:



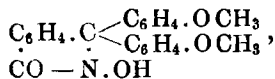
ist bei alkalischer Alkyllirung die Bildung eines Dialkyläthers III oder eines Trialkyläthers IV zu erwarten:



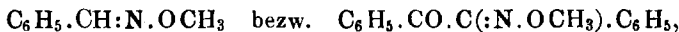
Der Versuch entschied im Sinne der Formel II, es wurden ein Trimethyl-, ein Triäthyl- und ein Tribenzyl-Aether erhalten. Die Darstellung des Trimethyläthers gelingt besonders glatt und mit vorzüglicher Ausbeute mittels Dimethylsulfat.

<sup>1)</sup> Vgl. P. Friedlaender und A. Stange, diese Berichte 26, 2258 [1893]; J. Herzig und H. Meyer, Monatsh. f. Chem. 17, 429; diese Berichte 29, 138 [1896].

Kocht man den Trimethyläther mit alkoholischem Kali, so geht er unter Verseifung der Oximido-Gruppe in den Dimethyläther,

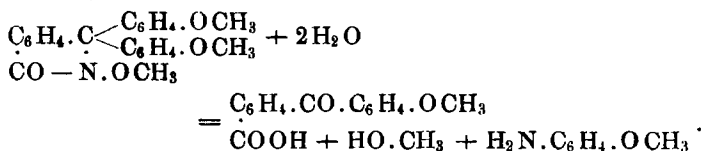


über. Da über die Verseifbarkeit von Oximidoäthern nichts bekannt zu sein scheint, so haben wir die Methyläther des Benzaloxims und des  $\alpha$ -Benzilmonoxims,



auf ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali geprüft. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat in beiden Fällen starke Ammoniakentwicklung ein, und nach einiger Zeit erstarrte die Masse durch Ausscheidung von Krystallen, welche sich bei näherer Untersuchung als benzoësaures Kalium erwiesen. Es war also nicht nur die Alkyl-, sondern zugleich auch die Oximido-Gruppe abgespalten worden. Der aus dem Benzaloxim regenerirte Benzaldehyd gab dann auf dem Wege der Cannizzaro'schen Reaction Benzoësäure und Benzylalkohol; Letzterer gab sich in der That durch den Geruch zu erkennen. Weniger leicht erklärt sich die Bildung der Benzoësäure aus dem Aether des Benzilmonoxims, da Benzil selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali bekanntlich Benzilsäure liefert. Wir haben uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass hierbei in der That nur Benzilsäure, aber keine Benzoësäure entsteht. Das abweichende Verhalten des Benziloximidoäthers scheint zu beweisen, dass durch den Eintritt der Oximido-Gruppe die Beständigkeit des Benzilmoleküls erheblich geschwächt wird, wobei vielleicht die reducirende Wirkung des Hydroxylaminrestes eine Rolle spielt. Dagegen ist die Oximido-Gruppe im Phenolphtaleinoxim, wie das Verhalten des Triäthers beweist — offenbar in Folge ihrer Anheftung an zwei verschiedene Kohlenstoffatome innerhalb eines lactonartigen Ringes — sehr viel fester gebunden.

Durch verdünnte Säuren werden die Triäther des Phenolphtaleinoxims in ganz anderem Sinne gespalten; der Methyläther liefert dabei *p*-Methoxybenzoylbenzoësäure und *p*-Amidoanisol:



Der Triäthyläther verhält sich analog.

Ueberblickt man die vorstehend skizzirten Versuchsergebnisse, so gelangt man zu dem Schlusse, dass durch sie die Annahme einer

metachinoïden Constitution der Hydrochinonphtaleinsalze keine Stütze erhalten hat. Bei der Alkylierung in alkalischer Lösung wurden stets Verbindungen gewonnen, deren Zusammensetzung und chemisches Verhalten kaum einen Zweifel an ihrer lactoiden Natur zulassen. Das Gleiche gilt von dem farblosen Oxim, welches als Hauptproduct bei der Oximierung des Hydrochinonphtaleins in alkalischer Lösung erhalten wird. Die beiden gelb gefärbten Begleiter desselben habe ich noch zu wenig untersucht, als dass ich über ihre Natur eine bestimmte Ansicht äussern könnte.

Das Anilid des Hydrochinonphtaleins kann schon nach seiner Bildung, ebenso wie die Anilide anderer Phtaleine, nur lactoïd constituirt sein. Die Thatsache, dass sein Dimethyläther bei der Abspaltung des Anilins denselben Hydrochinonphtaleindimethyläther liefert, welcher auch bei directer Methylierung des Phtaleins in alkalischer Lösung erhalten wird, ist schon oben als Beweis für die lactoïde Natur dieses Aethers angeführt worden.

Hier bleibt aber noch ein Punkt zu erörtern. Das lactoïde Anilid löst sich farblos in Alkali. Wenn nun die Färbung der alkalischen Hydrochinonphtalein-Lösung nicht auf chinoïder Umlagerung, sondern auf Ionisation beruht, und das Phtalein auch in alkalischer Lösung lactoïd constituirt ist, so erscheint es auffallend, dass diese Lösung sich von der alkalischen Lösung des Anilids hinsichtlich der Farbe in so charakteristischer Weise unterscheidet. Soll man annehmen, dass die Phtaleinsalze gefärbte Ionen geben, diejenigen des Anilids aber farblose? Das wäre bei analoger Constitution beider Körper doch wenig wahrscheinlich. — Aehnliche Bedenken ergeben sich hinsichtlich des Hydrochinonphtaleinoxims, sowie bei dem Phenolphtalein und dessen Derivaten.

Vielleicht aber lässt sich auf anderem Wege eine Erklärung finden. Phenol- und Hydrochinon-Phtalein sind ja ausserordentlich schwache Säuren, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Führt man nun in ihr Molekül an Stelle eines negativen Sauerstoffatoms den immerhin positiven Anilinrest ein, oder den ebenfalls basischen Hydroxylaminrest, so müssen offenbar die sauren Eigenschaften des Phtaleins noch mehr geschwächt werden. Bei den Aniliden und Oximen wird daher die Neigung zur Ionisation noch geringer sein als bei den Phtaleinen. Vielleicht sind ihre Salze in wässriger Lösung in anderer Weise dissociirt als die der Phtaleine, vielleicht auch sind sie mehr oder weniger hydrolytisch gespalten. Einen Aufschluss über die Berechtigung derartiger Hypothesen könnten Untersuchungen über die Leitfähigkeit und das kryoskopische Verhalten der betreffenden Lösungen geben, welche wir nach den Ferien in Angriff zu nehmen gedenken.



Die Reactionen des Phenolphtaleins zeigen einen vollkommenen Parallelismus zu denen des Hydrochinonphtaleins. Man wird daher den Salzen der beiden Phtaleine kaum eine abweichende Constitution zuschreiben können. In der That sprechen auch die Umsetzungen des Phenolphtaleins mehr für eine lactoide als eine chinoide Constitution seiner Salze, wie bereits mehrfach von Herzig betont wurde<sup>1)</sup>. Von dem Phenolphtalein selbst konnten überhaupt keine bestimmt chinoïden Derivate erhalten werden; die chinoïden Aether des Tetrabromphenolphtaleins wurden nicht etwa direct durch Alkylierung der alkalischen Phtaleinlösung, sondern auf einem Umwege aus dem Phtalinester dargestellt. Der gelb gefärbte Carboxylester des Tetrabromphenolphtaleins, welcher blaue Salze bildet, färbt überdies die Faser gleichfalls mit blauer Farbe an; er zeigt also directe Farbstoffeigenschaften, welche dem nicht bromirten Phenolphtalein und seinen Derivaten abgehen. Es scheint daher kaum gerechtfertigt, aus der Existenz dieser chinoïden Aether Schlüsse auf die Natur der Phtaleinsalze zu ziehen. — Beim Fluorescein liegen die Verhältnisse ganz anders; hier liefert die Alkylierung der Alkalisalze neben einander drei chinoïde und einen lactoïden Aether<sup>2)</sup>. Das Fluorescein zeigt hier eine Tautomerie, zu deren Annahme bei den Phtaleinen des Phenols und des Hydrochinons, wie mir scheint, keine genügenden Anhaltspunkte vorhanden sind<sup>3)</sup>.

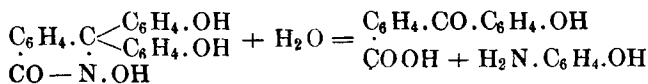
Was nun die Phtaleinoxime betrifft, so wurden schon mehrfach die Gründe hervorgehoben, welche für die lactoïde und gegen die chinoïde Natur derselben sprechen. Hier sei nur noch mit einem Worte die Spaltung des Phenolphtaleinoxims in *p*-Oxybenzoylbenzoesäure und *p*-Amidophenol berührt. P. Friedlaender erklärte sie durch die Annahme einer intermediären Bildung des damals noch unbekanntes  $\beta$ -Phenylhydroxylamins. Die spätere Auffindung dieses Körpers und seine leichte Umlagerung in *p*-Amidophenol konnten damals als eine ausgezeichnete Bestätigung dieser Hypothese gelten. Es ist aber leicht, sich von der Bildung des *p*-Amidophenols Rechenschaft

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3258 [1895]; 29, 138 [1896]; Monatsh. für Chem. 17, 429 [1896]; 23, 709 [1902]. — Die von H. Meyer (Monatsh. für Chem. 20, 337 [1899]) vorübergehend vertretene Ansicht über die Natur der Phtaleinsalze kommt wohl nicht mehr in Betracht; vergl. Jahrbuch der Chemie 9, 402 ff. [1899].

<sup>2)</sup> R. Nietzki und P. Schröter a. a. O.

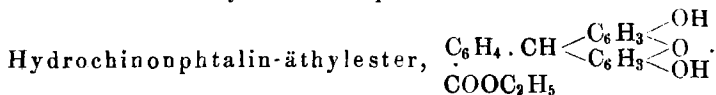
<sup>3)</sup> Auch bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung verhalten sich Fluorescein und Hydrochinonphtalein nicht gleich. Letzteres giebt hierbei glatt das unzweifelhaft lactoïde Dibenzoat; die entsprechende Verbindung wird unter denselben Umständen auch aus dem Fluorescein erhalten, \*jedoch in viel schlechterer Ausbeute als bei dem Hydrochinonphtalein\* (R. Meyer und H. Meyer, diese Berichte 28, 2963 [1895]).

zu geben, auch wenn man von der lactoïden Formel des Oxims ausgeht. Nur muss man dann die Annahme der primären Bildung des Phenylhydroxylamins fallen lassen und das *p*-Amidophenol selbst als directes Spaltungsproduct betrachten, entsprechend der Gleichung:



*Specieller Theil.*

Hydrochinonphtaleïn.



Das Phtalin wurde nach der Vorschrift von Ekstrand<sup>1)</sup> durch Reduction des Phtaleïns mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt und gereinigt. 10 g desselben wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die rothgefärbte Flüssigkeit blieb einige Tage stehen, darauf wurde sie etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich auf Eis gegossen. Es schied sich eine rothe, klebrige Masse aus, welche nach etwa eintägigem Stehen durch Ausscheidung kleiner Krystalle theilweise erstarrte.

Durch kaltes Chloroform kann man die Krystalle von anhängenden Schmierern befreien; dabei geht aber auch ein Theil des Esters in das Chloroform über. Um diesen zu gewinnen, destillirt man das Chloroform ab und impft das zurückbleibende Oel mit einigen Körnchen der schon gewonnenen Krystalle. Die dadurch entstehende zweite Krystallisation wird abermals mit Chloroform gewaschen, und darauf werden beide Fractionen zusammen umkrystallisirt. Zu diesem Zwecke löst man die bräunlichen Krystalle kalt oder warm in Eisessig, Holzgeist oder Weingeist und fügt heisses Wasser bis zur Trübung hinzu. Nach einiger Zeit krystallisiren weisse Körnchen aus, welche durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation rein erhalten werden.

0.2475 g Sbst.: 0.6658 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.3097 g Sbst.: 0.8300 g CO<sub>2</sub>, 0.1322 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 0.1160 g AgJ nach Zeisel<sup>2)</sup>. — 0.2001 g Sbst.: 0.1250 g AgJ nach Zeisel.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub> · OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 72.92, H 4.97, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 12.45.  
Gef. » 73.36, 73.08, » 4.71, 4.80, » 13.8, 12.0.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 716 [1878].

<sup>2)</sup> Die Zeisel'sche Methode der Bestimmung von OCH<sub>3</sub>- bzw. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen ist von ihrem Urheber zunächst für die Untersuchung von Phenol-äthern bestimmt worden. Wir haben uns aber überzeugt, dass sie auch für

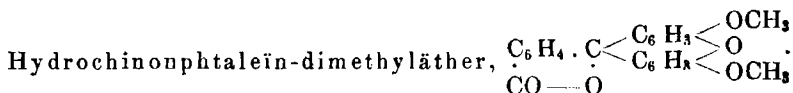
Der Hydrochinonphtalincarboxylester bildet kleine, körnige, farblose Krystalle, welche in den oben genannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. In Benzol, Toluol, Xylol sind sie schwer löslich. Schmp. 188—189°.

Behufs Ueberführung in den Phtaleinester wurde der Phtalinerster in möglichst wenig Natronlauge gelöst und darauf die berechnete Menge Ferricyankalium hinzugefügt.

Sofort nahm die Lösung die violette Farbe der alkalischen Hydrochinonphtaleinlösung an. Um einer Verseifung des Esters vorzubeugen, wurde gleich nach dem Zusatze des Oxydationsmittels angesäuert. Es fiel ein brauner, flockiger Niederschlag aus, welcher auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Dass auch die Bromirung und darauf folgende Oxydation des Phtalinersters, sowie der Versuch einer directen Veresterung des Hydrochinonphtaleins nicht zu einem Phtaleincarboxylester führten, wurde bereits im allgemeinen Theile dieser Arbeit erwähnt.

Bei dem Versuche, das durch Erhitzen von Hydrochinonphtalein mit Alkohol und Schwefelsäure resultirende Product zu isoliren, wurde nur unverändertes Phtalein vom Schmp. 228—229° zurückgewonnen.



Das Phtalein wurde mit Natriumäthylat und Jodmethyl, beides im Ueberschuss, in alkoholischer Lösung 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Durch Wasser wurde dann der Aether zunächst als rothbraunes Oel gefällt. Als dann das überschüssige Jodmethyl verjagt wurde, füllte sich bald das Gefäss mit farrenkrautartig angeordneten Nadelchen. Sie wurden in Eisessig gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren durch Wasser gefällt. Durch [Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol wurde dann der Dimethyläther in kleinen, farblosen Krystallkörnern erhalten. Schmp. 200°.

Carboxylester anwendbar ist. Bei der Untersuchung von Methyloxalat wurden folgende Resultate erhalten:

0.2066 g Sbst.: 0.8064 g AgJ. — 0.3010 g Sbst.: 0.1903 g AgJ.

$\text{C}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ . Ber.  $\text{OCH}_3$  52.8. Gef.  $\text{OCH}_3$  51.4, 52.2.

Erst nachdem unsere Analysen ausgeführt waren, fanden wir unter den von Zeisel angegebenen Beleganalysen (Monatsh. f. Chem. 6, 995 [1885]) auch die eines Carboxylesters, nämlich des Anissäuremethylesters.

0.1806 g Sbst.: 0.4840 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 0.2522 g AgJ.

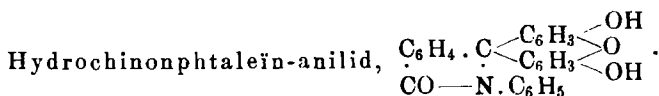
C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 73.3, H 4.4, CH<sub>3</sub>O 17.2.  
Gef. » 73.1, » 4.6, » 16.6.

#### Hydrochinonphtalein-diäthyläther.

Darstellung und Reinigung analog dem Vorigen. Auch in den Eigenschaften gleicht der Diäthyläther sehr der Methylverbindung. Schmp. 164°.

0.1998 g Sbst.: 0.5408 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O. — 0.1498 g Sbst.: 0.1750 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 74.2, H 5.1, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 23.2.  
Gef. » 73.8, » 5.05, » 22.4.

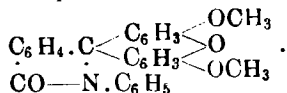


1 Th. Phtalein wurde mit 4 Th. Anilin und 2 Th. salzsaurem Anilin 6 Stunden lang in schwachem Sieden erhalten; darauf das unveränderte Anilin durch Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Er bildete eine dunkle, körnige Masse, welche in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung, mit Thierkohle gekocht und mit Wasser gefällt, lieferte feine, weisse Nadeln, welche nochmals in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausgefällt wurden. Das so gereinigte Anilid zeigt den Schmp. 305°; von den üblichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen. In Alkalien löst es sich farblos.

0.2350 g Sbst.: 0.6580 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O. — 0.5930 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 751.5 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 76.7, H 4.2, N 3.4.  
Gef. » 76.4, » 4.35, » 3.4.

#### Hydrochinonphtaleinanilid-methyläther.



Das Anilid wurde mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung 4 Stunden lang gekocht; darauf mit Wasser gefällt, und das überschüssige Jodmethyl weggekocht. Der Aether schied sich dabei der Hauptsache nach als Oel ab, dem einige Krystalle beigemengt waren. Mit Xylol aufgenommen, hinterblieb er beim Verdunsten des Letzteren grösstentheils krystallinisch. Er wurde mit Aether gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und darauf Wasser bis zur Trübung hinzugesetzt. Der reine Aether scheidet sich

dann allmählich in farblosen, schimmernden Blättchen aus. Schmp. 183°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkali.

0.1904 g Sbst.: 0.5370 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.4492 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1360 g Sbst.: 0.1420 g AgJ.

C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 77.2, H 4.8, N 3.2, OCH<sub>3</sub> 14.2.  
Gef. » 76.9, » 4.8, » 3.5, » 13.8.

Die Abspaltung des Anilins aus dem Aether des Anilids gelang nicht ganz leicht. Beim Erhitzen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure bis auf 140° wurde der unveränderte Anilidäther zurückgewonnen. Schliesslich gelang die Spaltung, als der Aether mit einer Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und ca. 12 Vol. Alkohol 5–6 Stunden auf 180° erhitzt wurde. Dabei war ein Theil der Substanz verkohlt und zugleich ein wenig Hydrochinonphtalein gebildet. Der feste Rohrinhalt wurde abfiltrirt und ausgewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht und zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Natronlauge gegeben. Eine violette Färbung zeigte an, dass sich ein wenig Phtalein gebildet hatte; beim Erkalten fiel dann das Hauptproduct krystallinisch aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte nunmehr die charakteristische Krystallform und den Schmp. 200° des Hydrochinonphtalein-dimethyläthers.

0.2510 g Sbst.: 0.3370 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 17.2. Gef. OCH<sub>3</sub> 17.7.

#### Die Oxime des Hydrochinonphtaleins.

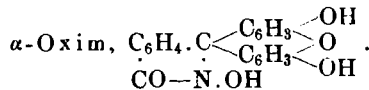
40 g Phtalein, mit wenig Alkohol angefeuchtet, wurden gelöst in einer Natronlauge aus 40 g Aetznatron und 1 L Wasser; dazu 17 g salzsaures Hydroxylamin. Die violette Farbe der Lösung schlug bald in ein schmutziges Braun um, welches nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade in Kirschroth überging. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, angesäuert, wodurch ein gelber (wenn zu lange erhitzt war, ein bräunlicher) Niederschlag ausfiel. Man filtrirt ihn ab und bringt ihn dann durch Holzgeist, Weingeist oder Eisessig in Lösung. Die Lösung in Holzgeist zeigt eine intensive grüne Fluorescenz. Man versetzt nun die heisse, essigsäure oder alkoholische Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung, wonach sich beim Erkalten die Hauptmenge der Substanz undeutlich krystallinisch und bräunlich gefärbt wieder abscheidet.

Dieses Rohproduct enthält als Hauptbestandtheil das farblose Oxim  $\alpha$ ; daneben in viel kleineren Mengen den fluorescirenden Körper  $\beta$  und in sehr wechselnder Menge den gelben, nicht fluorescirenden Körper  $\gamma$ . Offenbar bildet sich  $\gamma$  im Verlaufe der Operation durch Umlagerung aus  $\beta$ ; je mehr von dem Einen vorhanden ist, desto weniger erhält man von dem Anderen. Auch

ist das ursprüngliche Reactionsproduct in heissem Holzgeist vollständig löslich, während  $\gamma$ , wenn es einmal gebildet ist, sich darin nicht mehr löst. Hieraus ergibt sich die folgende weitere Behandlung. Das Rohproduct wird mit kochendem Holzgeist behandelt, wobei  $\alpha$  und  $\beta$  in Lösung gehen,  $\gamma$  zurückbleibt. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung scheiden sich  $\alpha$  und  $\beta$  zusammen krystallinisch ab. Sie können annähernd durch kaltes Aceton getrennt werden, welches  $\alpha$  aufnimmt und  $\beta$  zurücklässt. Beim Verdunsten des Acetons scheidet sich dann  $\alpha$  in ziemlich grossen, harten, pyramidenförmigen Krystallen ab, während die schwach fluorescirende Mutterlange noch eine kleine Menge von  $\beta$  enthält.  $\alpha$  wird dann mit etwas Methylalkohol gewaschen, wobei es völlig farblos zurückbleibt; darauf in heissem Aethyl-, Methyl-Alkohol oder Eisessig gelöst und heisses Wasser zugesetzt bis zur Trübung. Schon in der Wärme beginnt die Abscheidung kleiner, schimmernder Blättchen, welche sich beim Erkalten vermehren. Sie stellen das völlig reine  $\alpha$ -Oxim dar.

Das  $\beta$ -Oxim, welches bei der Acetonbehandlung zurückblieb, wird nun in möglichst wenig Holzgeist gelöst und die heisse Lösung mit heissem Wasser versetzt. Alsdann scheidet sich der Körper grösstentheils schon in der Hitze in gelbbraunen, zuweilen bronceglänzenden Blättchen ab.

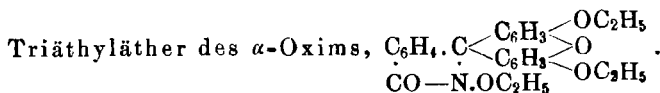
Der in Methyl- und Aethyl-Alkohol unlösliche Körper  $\gamma$  wird in verdünnter Natronlauge gelöst und die siedende Lösung mit Essigsäure eben angesäuert. Nach kurzem Stehen bilden sich dann kleine Krystallkugeln, welche im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop ein farbiges Axenkreuz erkennen lassen. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation wird der Körper rein erhalten.



Wie oben dargestellt und gereinigt, bildet es farblose Blättchen vom Schmp. 268—269°. Von organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe; Wasser fällt die Substanz unverändert wieder aus. In Alkalien ist der Körper leicht löslich; die Lösung ist farblos und zeigt keine Fluorescenz. — Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das  $\alpha$ -Oxim gespalten unter Rückbildung von Hydrochinonphtalein.

0.2932 g Sbst.: 0.7390 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O. — 0.4030 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.16, H 3.74, N 4.03.  
Gef. » 68.75, » 4.00, » 4.00.



Das Oxim wurde mit Natriumäthylat und Jodäthyl, beides im Ueberschuss, in wässrig-alkoholischer Lösung 3—4 Stunden im Kochen

erhalten. Auf Wasserzusatz fielen hellgelbe Oeltropfen aus, welche nach dem Abtreiben des überschüssigen Jodäthyls erstarrten. Die Krystallmasse wurde in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit heissem Wasser versetzt, worauf beim Erkalten schmale, glänzende Blättchen ausfielen. Die Substanz wurde noch mehrmals in der gleichen Weise umkrystallisirt. Schmp. 158—159°.

0.2688 g Sbst.: 0.7110 g CO<sub>2</sub>, 0.1466 g H<sub>2</sub>O. — 0.5006 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 756 mm). — 0.1766 g Sbst.: 0.2792 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 72.34, H 5.85, N 3.20, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 31.3.

Gef. » 72.15, » 6.11, » 3.45, » 30.4.

$\beta$ -Oxim. Schmilzt nicht unzersetzt. Löst sich schon in der Kälte äusserst leicht in Holzgeist mit gelber Farbe und insensiv bläulich grüner Fluorescenz. Auch die Lösungen in Weingeist, Eisessig, Aether fluoresciren grün, aber schwächer, diejenige in Aceton nahezu so stark wie die methylalkoholische Lösung. Auf Zusatz von etwas Wasser verschwindet in allen Fällen die Fluorescenz, während die gelbe Farbe dadurch eher verstärkt wird. Durch Erhitzen der Lösungen auf etwa 140° im Rohr wird der Körper unlöslich und scheidet sich mit der charakteristischen Krystallform des  $\gamma$ -Oxims aus. — Natronlauge löst das  $\beta$ -Oxim mit dunkel rothgelber Farbe; auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Säure fällt es in gelben Flocken wieder aus, welche sich in überschüssiger Säure mit gelber Farbe lösen. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ähnlich dem Fluoran. Erwärmt man die Lösung, so nimmt sie eine dunkle Olivfarbe mit rother Durchsicht an; sie gleicht dann einer alkoholischen Chlorophylllösung. — Das  $\beta$ -Oxim wird durch verdünnte Schwefelsäure erst beim Erhitzen auf 130—140° gespalten; auch hier wird Hydrochinonphtalein zurückgebildet. — Der Körper enthält Krystallwasser, welches bei etwa 110° entweicht, wodurch die gelben Krystalle eine stahlblaue Farbe annehmen.

Analyse des bei 110° getrockneten Oxims.

0.1506 g Sbst.: 0.3801 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 5.4 ccm N (18.5°, 762 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.16, H 3.74, N 4.03.

Gef. » 68.81, » 4.03, » 3.87.

0.1438 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° 0.0300 g.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N + 5H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 20.60. Gef. H<sub>2</sub>O 20.86.

$\gamma$ -Oxim. Schmilzt nicht unzersetzt. Ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht merklich löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlicher Farbe; beim Erwärmen treten dieselben Farbenercheinungen auf wie bei dem  $\beta$ -Oxim. Fügt man zu der Lösung in kalter Schwefelsäure vorsichtig Alkohol, so tritt eine starke,

grüne Fluorescenz auf, welche aber bei weiterem Alkoholzusatz wieder verschwindet. — Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus der schwefelsauren Lösung ein rother Niederschlag, welcher sich in Alkalien mit rother Farbe löst. — Das  $\gamma$ -Oxim selbst löst sich in Alkali mit braungelber Farbe; durch Säuren wird es wieder gefällt und von einem Ueberschuss derselben gelöst. — Die Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure unter Rückbildung des Phtaleins erfolgt, ebenso wie bei dem  $\beta$ -Oxim, erst bei 130–140°.

0.1080 g Sbst.: 0.2748 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.3198 g Sbst.: 11.0 ccm N (17.5°, 758 mm). — 0.3628 g Sbst.: 12.7 ccm N (18.0°, 755 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.16, H 3.74, N 4.03.  
Gef. » 69.35, » 3.59, » 4.00, 4.05.

#### Phenolphtalein-oxim.

Trimethyläther  
des Phenolphtalein-oxims,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{cases} \text{CO} - \text{N} \cdot \text{OCH}_3$

Das Oxim wird mit überschüssigem Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden gekocht, darauf mit wenig Wasser versetzt und in offener Schale auf dem Wasserbade dampft. Sehr bald krystallisiren lange, gelblich weisse Nadeln, welche abfiltrirt und, zur Entfernung von unverändertem Oxim, mit heisser, verdünnter Natronlauge, schliesslich mit Wasser gewaschen werden. Man löst dann in heissem Alkohol oder Eisessig und dampft ein, worauf sich fast farblose, verfilzte Nadeln ausscheiden. Sie waren nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren wenig befriedigend, wahrscheinlich, weil bei Anwendung von Natriummethylat der Körper in derselben Weise gespalten wird wie durch alkoholisches Alkali (s. w. u.). Ein viel günstigeres Resultat wird mittels Dimethylsulfat erzielt.

80 g Phenolphtaleinoxim werden in einer Stöpselflasche mit 500 ccm Natronlauge von 30 pCt. in Lösung gebracht und darauf allmählich, unter häufigem Umschütteln, 160 g (d. i. ca. das Doppelte der theoretischen Menge) Dimethylsulfat hinzugegeben. Die Reaction erfolgt unter spontaner Erwärmung, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Aethers, welche schnell beendet ist. Er wird abgesaugt und wie oben gereinigt. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

Der Trimethyläther des Phenolphtaleinoxims bildet nahezu farblose Nadeln, welche in den üblichen Lösungsmitteln löslich sind. Schmp. 145–146°. In verdünnten Säuren löst er sich mit gelber Farbe.

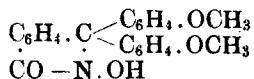


0.1748 g Sbst.: 0.6646 g CO<sub>2</sub>, 0.1268 g H<sub>2</sub>O. — 0.2223 g Sbst.: 7 ccm N (22°, 770 mm). — 0.2030 g Sbst.: 0.3820 g AgJ. — 0.2020 g Sbst.: 0.3760 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>ON(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 73.60, H 5.60, N 3.60, OCH<sub>3</sub> 24.80.

Gef. » 73.80, » 5.85, » 3.64, » 24.83, 24.40.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird in kurzer Zeit die Oximidogruppe verseift, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass Wasser keine Fällung mehr hervorbringt. Verdünnte Mineral-säuren oder Essigsäure fällen dann den Dimethyläther



in Oeltröpfchen aus, welche im Ueberschuss von Säure löslich sind. Sie lassen sich durch ein feuchtes Filter abfiltriren und auswaschen. Zur Reinigung wurde der Körper in Aethylacetat gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und darauf Ligroin und Petroleumäther bis zur Trübung hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein wenig ölige Substanz aus, von welcher man abgiesst. Lässt man dann die Lösung etwa einen Tag stehen, so scheiden sich kleine, seiden-glänzende Nadelchen in kugeligen Aggregaten aus, welche noch einmal auf dieselbe Weise umkrystallisirt wurden. Der Dimethyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aethylacetat, Benzol, Toluol, nicht aber in Ligroin, Benzin und dergl. Schmp. 178°. — Alkalien lösen ihn farblos; verdünnte Säuren fällen ihn wieder aus, lösen ihn aber, im Ueberschusse zugesetzt, mit gelber Farbe.

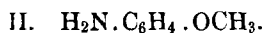
0.2262 g Sbst.: 0.6100 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O. — 0.2116 g Sbst.: 0.2676 g AgJ. — 0.2260 g Sbst.: 0.2760 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 73.14, H 5.27, OCH<sub>3</sub> 17.17.

Gef. » 73.54, » 5.48, » 16.68, 16.16.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Ganz anders verläuft die Säurespaltung des Trimethyläthers: er zerfällt durch dieselbe in *p*-Methoxybenzoylbenzoësäure (I) und *p*-Amidoanisol (II):



Der Trimethyläther wird mit etwas Alkohol angefeuchtet, worauf er sich in verdünnter Schwefelsäure glatt löst. Nach kurzem Kochen verblasst die gelbe Farbe, und es beginnt die Ausscheidung farbloser Oeltröpfchen. Das Kochen wird 4—5 Stunden fortgesetzt und darauf das Oel durch Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibt eine zähe Masse, welche in Essigester gelöst und aus diesem durch Zusatz von Ligroin und Petroleumbenzin in derselben Weise abgeschieden wurde wie der

Dimethyläther (s. o.). Die Methoxybenzoylbenzoëssäure wurde so in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, welche durch den Schmp. 142—143° identificirt wurden <sup>1)</sup>.

0.2070 g Sbst.: 0.1886 g AgJ.

$C_{14}H_9O_3 \cdot OCH_3$ . Ber.  $OCH_3$  12.11. Gef.  $OCH_3$  12.02.

Die mit Aether ausgeschüttelte schwefelsaure Lösung enthält das *p*-Amidoanisol als Sulfat. Sie wurde alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung verdampft, wobei das Chlorhydrat des *p*-Amidoanisols in langen Nadeln anschoss. Sie gaben die charakteristische, violette Eisenreaction; einen Schmelzpunkt besitzt das Chlorhydrat nicht, worin es sich von dem salzsauren *p*-Amidophenetol unterscheidet. Es wurde in das Chloroplatinat übergeführt, welches aus der concentrirten Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in den charakteristischen, gelben Blättchen niederfiel. Es wurde bei 110° getrocknet.

0.2910 g Sbst.: 0.0870 g Pt.

$(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 29.94. Gef. Pt 29.90.

#### Triäthyläther des Phenolphtaleïn-oxims,

dargestellt wie der Trimethyläther (S. 2964) mittels Jodäthyl und Natriumäthylat. Gleicht durchaus der Methylverbindung. Schmp. 142—143°.

0.1878 g Sbst.: 0.5176 g  $CO_2$ , 0.1100 g  $H_2O$ . — 0.4004 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 753 mm). — 0.2064 g Sbst.: 0.3404 g AgJ.

$C_{20}H_{12}ON(OC_2H_5)_3$ . Ber. C 74.82, H 6.47, N 3.35,  $OC_2H_5$  32.35.

Gef. » 75.16, » 6.56, » 3.48, » 31.70.

Kocht man die alkoholische Lösung des Triäthyläthers mit verdünnter Schwefelsäure, so verschwindet in einigen Stunden die gelbe Farbe der Lösung, und es scheidet sich ein Oel ab. Dasselbe geht beim Ausschütteln mit Aether in diesen über; die schwefelsaure Lösung wird durch Natronlauge alkalisch gemacht und dann gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Bei langsamer Verdunstung der Lösung bleibt ein krystallinisches Chlorhydrat zurück, welches sich durch den Schmp. 234° und die rothviolette Eisenchloridreaction als salzsaures *p*-Amidophenetol erwies. Dasselbe wurde in das Chloroplatinat übergeführt und dieses bei 110° getrocknet.

0.1451 g Sbst.: 0.0413 g Pt.

$(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.47. Gef. Pt 28.46.

<sup>1)</sup> C. Nourisson, diese Berichte 19, 2103 [1886].

Das andere Spaltungsproduct, die *p*-Aethoxybenzoylbenzoesäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , wurde nach passender Reinigung durch den Schmp. 135–136° identificirt<sup>1)</sup>.

#### Tribenzyläther des Phenolphthalein-oxims.

7 g Oxim wurden mit 6 g pulverisirtem Aetznatron, 50 ccm Alkohol und 15 g Benzylchlorid 2–3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird von ausgeschiedenem Chlornatrium abgesaugt und darauf durch Wasserdampf unverändertes Benzylchlorid und Benzylalkohol abgetrieben. Der zähe Rückstand wird, nach Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit, in Chloroform aufgenommen und darauf etwa das gleiche Volumen Ligroin hinzugegeben. Beim langsamen Abdunsten schießen dann kleine, bräunliche Nadeln an, welche abgesaugt, mit wenig Aceton gewaschen und in Alkohol gelöst werden. Aus dieser Lösung krystallisirt der Tribenzyläther nach passender Concentrirung in nahezu farblosen Blättchen. Derselbe löst sich in Alkohol, Eisessig u. s. f.; schwieriger in den Benzolkohlenwasserstoffen, kaum in Ligroin, Benzin und dergl. In Säuren löst er sich mit gelber Farbe, in Alkalien nicht. Schmp. 134°.

0.2092 g Sbst.: 0.6264 g  $\text{CO}_2$ , 0.1004 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1762 g Sbst.: 0.5302 g  $\text{CO}_2$ , 0.0860 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3002 g Sbst.: 6.6 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$ . Ber. C 81.60, H 5.47, N 2.32.

Gef. » 81.66, 82.06, » 5.38, 5.54, » 2.53.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

#### 502. Richard Meyer: Fluorescenz und chemische Constitution.

(Eingegangen am 3. August 1903.)

Auf der Braunschweiger Naturforscher-Versammlung habe ich zu zeigen versucht, dass die Fluorescenz vieler organischer Verbindungen auf die Anwesenheit ganz bestimmter, meist ringförmiger, »fluorophorer« Atomgruppen im Moleküle der fluorescirenden Körper zurückzuführen ist<sup>2)</sup>. Solche Fluorophore sind der in den Xanthon- und Fluoran-Derivaten enthaltene Pyronring, der der Azin- und Thiazolring, der im Anthracen und Acridin enthaltene Atomring u. s. w. Die Fluorescenz erscheint aber im allgemeinen nur, wenn der Fluorophor zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, insbesondere zwischen

<sup>1)</sup> C. Nourisson, loc. cit.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468 [1897].