

allein Katalysatoren wären, welche gemeinsam eine multiple Wirkung ausüben.

Ob nun das durch die Anwesenheit des Lichtes und der Entladung entstandene active Chlor eine neue Modification desselben darstellt, lässt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden. Es ist möglich, dass das so dargestellte active Chlor eine dem Ozon analoge Modification des Chlors ist, worüber wohl in erster Linie die Kenntniss der physikalischen Constanten Aufschluss geben würde. Es ist aber auch möglich, dass die Activität des entladenen und belichteten Chlors auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, wofür die Erhöhung der Activität durch die Gegenwart einer, wenn auch nur geringen Menge Feuchtigkeit spricht.

#### Zusammenfassung:

1. Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes auf Chlor entsteht actives Chlor.
2. Diese Activität wird stark vermindert, wenn einer dieser Factoren, Licht oder Entladung, wegfällt.
3. Der Grad der Activität ist von der Grösse des Dielectricums und von der Trocknung abhängig.
4. Das entladene Chlor behält seine Activität bei gewöhnlicher Temperatur auch auf lange Strecken.
5. Die Activität geht durch Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser verloren.
6. Die Frage, ob das durch die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes gebildete Chlor eine neue Modification desselben darstellt, oder ob die Activität auf der Bildung von Zwischenkörpern beruht, ist noch zu entscheiden.
7. Das Maximum der Wirkung des Tageslichtes auf ein Gemenge von Chlor und Benzol liegt im ultravioletten Theile des Spectrums.

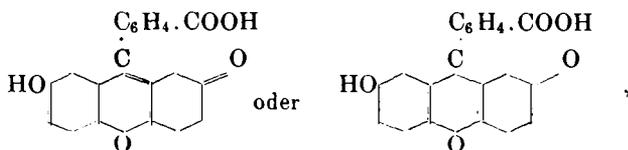
#### 230. Richard Meyer und Oskar Spengler: Zur Constitution der Phtaleinsalze.

[Mitgetheilt von Hrn. R. Meyer.]

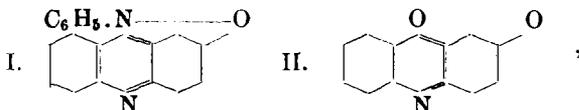
(Eingegangen am 23. März 1905.)

Ueber den in der Ueberschrift genannten Gegenstand haben wir vor einiger Zeit eine Untersuchung veröffentlicht, deren Ergebnisse uns zu dem Schlusse führten, dass die gefärbten Alkalisalze des Phenolphtaleins, entgegen der bis dahin wohl ziemlich allgemein ver-

breiteten Ansicht, nicht chinoid, sondern lactoid constituirt sind<sup>1)</sup>. Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete das Phtalein des Hydrochinons. Will man auch seine Salze chinoid formuliren, so gelangt man zu einem Metachinon:

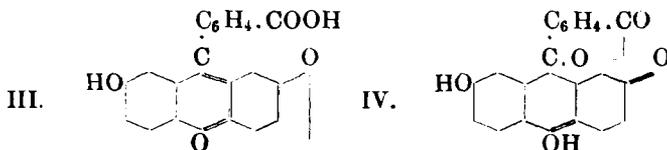


für dessen Existenzfähigkeit es bisher keinerlei thatsächlichen Anhalt giebt. Man könnte versucht sein, in den von R. Nietzki für das Rosindon, sowie von F. Kehrman für das Aposafanon (I) und neuerdings für das Phenazoxon (II) aufgestellten Formeln<sup>2)</sup> eine der



metachinoïden Formel des Hydrochinonphtaleïns analoge Atomgruppierung zu erblicken. Aber diese Aehnlichkeit ist nur eine scheinbare. Denn im Aposafanon und Phenazoxon handelt es sich nur um eine innere Salzbildung; der chinoiden Benzolkern aber ist bei ihnen nicht *meta*-, sondern *ortho*-chinoid, und die scheinbar metachinoïden Bindungen haben mit der chinoiden Natur des Benzolkerns in Wahrheit nichts zu thun. Die eingehende Untersuchung der mittels der Alkalisalze des Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïns, sowie der aus ihren Oximen erhaltenen Aether hat aber stets nur zu unzweifelhaft lactoiden Verbindungen geführt.

Die Berechtigung unserer Schlussfolgerung ist inzwischen von A. G. Green und A. G. Perkin bestritten worden<sup>3)</sup>. Sie stellten für die Salze des Hydrochinonphtaleïns eine orthochinoïde Formel auf. In dieser Formel (III) spielt der vierwerthige Sauerstoff eine Rolle; sie schliesst sich in diesem Punkte einer von uns beiläufig als denkbar hingestellten, aber nicht näher discutirten, parachinoïden Formel (IV) an:

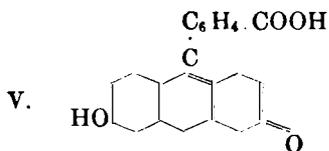


<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2949 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2620 [1897]; 35, 341 [1902].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 85, 398 [1904].

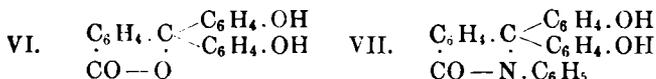
Wir halten beide Formeln für wenig wahrscheinlich, weil sie durchaus keine Aehnlichkeit mit der parachinoiden Phenolphtalein-



Formel (V) haben, und daher von dem ganz analogen Verhalten der beiden Phtaleine in ihren alkalischen Lösungen keine Rechenschaft geben.

Seither haben wir noch eine Reihe weiterer Versuche angestellt, über welche ich bereits im August vorigen Jahres auf dem Meeting der British Association for the Advancement of Science in Cambridge ganz kurz berichtet habe<sup>1)</sup>. Ueber die Ergebnisse möchten wir nachstehend etwas nähere Mittheilungen machen.

In der früheren Abhandlung wurde darauf hingewiesen, dass die unzweifelhaft lactoïden Anilide des Phenol- und Hydrochinon-Phtaleins sich in Alkali farblos lösen. Wenn die Phtaleine in den tief gefärbten Alkalilösungen gleichfalls lactoïd sind, so muss zwischen ihnen und den Aniliden in diesen Lösungen eine andere Verschiedenheit obwalten, welche die Färbung der einen, die Farblosigkeit der anderen zur Folge hat. Wir dachten, dass sie in einer verschiedenen Dissociation bestehen könne, dadurch bedingt, dass in den Aniliden offenbar der schwach saure Charakter der Phtaleine durch den Eintritt des positiven Anilirestes noch mehr abgeschwächt sein muss. Besonders dachten wir, dass die Salze der Anilide mehr zur Hydrolyse geneigt sein werden als die Phtaleinsalze. Den Gedanken, dies durch kryoskopische Versuche oder durch Bestimmung der Leitfähigkeit entscheiden zu können, haben wir nach näherer Ueberlegung als wenig aussichtsvoll aufgegeben. Dagegen schien es uns von Interesse, die Basicität dieser Verbindungen zu ermitteln. Vom Phenolphtalein (VI)



war zu erwarten, dass es sich wie eine zweibasische Säure verhält. Im Anilid (VII) konnte dagegen der saure Charakter des dem Anilireste zunächst stehenden Hydroxyls durch den Einfluss dieser basischen Gruppe neutralisirt, und das Anilid daher eine einbasische Säure sein.

Ein gemessenes Volumen *n*-Natronlauge wurde längere Zeit mit überschüssigem Phenolphtalein behandelt; in einem zweiten und dritten Versuche wurden Hydrochinonphtalein bezw. Phenolphtaleinanilid dem gleichen Verfahren unterworfen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Ueberschusses wurde das Filtrat mit verdünnter Schwefel-

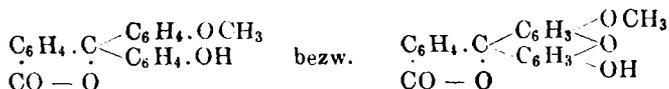
<sup>1)</sup> Chem. News 90, 166 [1904].

säure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse stimmten zu den Formeln



Alle drei verhalten sich also als zweibasische Säuren, und in dieser Hinsicht ist kein Unterschied zwischen dem Anilid und den freien Phtaleinen. Immerhin erwies sich das Anilid gegenüber den Phtaleinen als die schwächere Säure; es wird durch sie aus seiner Alkalilösung verdrängt.

Wir haben uns ferner die grösste Mühe gegeben, durch möglichste Abänderung der Versuchsbedingungen vielleicht doch von den Alkalisalzen des Phenol- oder Hydrochinon-Phtaleins zu chinoiden Aethern zu gelangen. Dabei arbeiteten wir entweder mit Methyljodid oder mit Methylsulfat, in wässriger oder alkoholischer Lösung, mit Ueberschuss von Alkali oder mit Natriummethylat. Stets erhielten wir dieselben Diäther wie bei den früheren Versuchen; sie sind farblos und unzweifelhaft lactoïd constituirt. Nur die neutralen Natriumsalze der beiden Phtaleine lieferten bei der Alkylierung, ausser den lactoïden Diäthern, zwei neue Verbindungen, welche sich als die Monoäther,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4 \cdot \text{OCH}_3$  erwiesen. Sie liessen sich nicht verseifen, sind also keine Carboxylester; dagegen lieferten sie bei weiterer Alkylierung die wohlbekanntenen lactoïden Diäther. Eine freie Carboxylgruppe enthalten sie nicht, da sie Natriumcarbonat nicht zersetzen. Da sie überdies farblos sind, so ist also an ihrer lactoïden Natur:



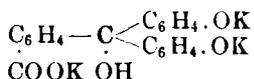
nicht zu zweifeln. Indessen bilden sie roth gefärbte Alkalisalze, über deren Constitution man ebenso streiten kann, wie über diejenige der Phtaleinsalze.

Da die Chinonformeln der Phtaleine eine Carboxyl- und eine phenolische Hydroxyl-Gruppe enthalten, die Lactonformeln dagegen zwei Phenolhydroxyle, so wurden dann noch die Bedingungen der Alkylierung von Carbonsäuren und Phenolen einem systematischen Studium unterworfen. Denn es schien von entscheidender Wichtigkeit festzustellen, ob die Carboxylgruppe unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen, nämlich in neutraler oder alkalischer Lösung, esterificirt werden kann. Die unter vielfach abgeänderten Bedingungen angestellten Versuche führten zu folgendem Ergebniss: Phenol wird immer in seine Aether übergeführt, durch Halogenalkyl wie durch Methylsulfat, und zwar sowohl in alkalischer, als in neutraler oder selbst in saurer Lösung; der einzige Unterschied zeigt

sich in den erzielten Ausbeuten. Benzoësäure dagegen kann nur in saurer oder neutraler Lösung esterificirt werden, dagegen nicht in alkalischer; Letzteres selbst dann nicht, wenn Methylsulfat als Alky-  
lirungsmittel benutzt wird<sup>1)</sup>.

Es dürfte nicht leicht sein, die ermittelten Thatsachen mit der chinoiden Formel der Phtaleinsalze zu vereinigen. In irgend einem der zahlreichen Alky-  
lirungsversuche hätte doch wohl aus den Salzen, wenn sie selbst chinoid constituirt wären, ein chinoides Derivat entstehen müssen.

Diese Schwierigkeit ist auch von A. G. Green und A. G. Perkin empfunden worden. Sie suchen ihr durch die Annahme zu be-  
gegnen, dass bei der Alky-  
lirung als Zwischenproduct das farblose Carbinolsalz:



auftritt, dessen Phenolhydroxyle alky-  
lirt werden, worauf dann, unter Rückschliessung des Lactonringes der lactoide Diäther resultirt. Diese Ansicht ist wohl näher dahin zu präcisiren, dass die rothe Lösung, neben dem chinoiden Salz, eine gewisse Menge Carbinolsalz enthält; da dieses in den Aether umgewandelt wird, so muss nach dem Massenwirkungsgesetze eine neue Menge Carbinolsalz aus chinoidem Salz entstehen, welches dann wieder zum Aether wird u. s. f. bis zur Beendigung der Umsetzung.

Das farblose Carbinolsalz entsteht unter Oeffnung des Lactonringes und zwar nach Green und Perkin nur durch Einwirkung überschüssigen Alkalis. Da wir dieselben lactoide Diäther aber auch in neutraler Lösung bezw. aus den neutralen Salzen  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}_2$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$  erhalten haben, so ist die Betheiligung des Carbinolsalzes bei der Bildung der Phtaleinäther wenig wahrscheinlich.

Die Vertreter der Chinontheorie stützen sich auf die Analogie zwischen Phenolphtalein und Fluorescein. Wir sind dagegen der Meinung, dass es innerhalb einer Gruppe organischer Verbindungen kaum zwei verschiedenere Körper giebt als Phenolphtalein und Fluorescein. Ersteres, in freiem Zustande farblos, in den Alkalisalzen intensiv roth, lässt nirgends ein tautomeres Verhalten erkennen; die direct aus den Alkalisalzen zu erhaltenden Alkyl- und Acyl-Derivate sind ausnahmslos lactoide. Dass aus der interessanten, aber indirecten

<sup>1)</sup> Inzwischen haben auch A. Werner und W. Seybold, diese Berichte 37, 3658 [1904], Methylsulfat zur Esterification von Carbonsäuren in Anwendung gebracht.

Darstellung eines chinoïden Tetrabromphenolphtaleïn-Aethers<sup>1)</sup> kein Schluss auf die Natur der Phtaleïnsalze gezogen werden kann, wurde schon in der früheren Abhandlung betont<sup>2)</sup>. Fluoresceïn dagegen ist im freien Zustande und in den Salzen gelbroth, höchst wahrscheinlich in beiden chinoïd. Es ist ausgesprochen tautomer und liefert bald gefärbte Chinon-, bald farblose Lacton-Derivate. Bei der Alkylierung seiner Alkalisalze entstehen neben einander drei chinoïde und ein lactoïder Aether<sup>3)</sup>. Offenbar ist ein viel grösseres Bedürfnis vorhanden, das so ganz abweichende Verhalten von Phenolphtaleïn und Fluoresceïn in ihren Formeln zum Ausdruck zu bringen, als auf einer Aehnlichkeit der Formulirung zu bestehen, welche in den That-sachen nicht begründet ist.

Die einzige Schwierigkeit und zugleich das einzige Argument für die chinoïde Auffassung der Phtaleïnsalze ist deren Farbe. Ostwald schreibt diese den Phtaleïn-Ionen zu, während die nichtdissociirten Molekeln farblos seien. Dass die Phtaleïnsalze in ihren Lösungen ionisirt sind, die freien Phtaleïne aber nicht, ist wohl ohne Frage zuzugeben. Aber damit ist die Farbe der ersteren nicht erklärt. Gerade Ostwald und seine Schüler haben an vielen Beispielen gezeigt, dass die Eigenschaften der Ionen, abgesehen von den durch ihre elektrische Ladung bedingten, nicht grundsätzlich von denen der Molekeln verschieden sind<sup>4)</sup>.

Wenn daher die Ionen gefärbt sind, so müssen sie auch eine chromophore Gruppe enthalten, ebenso wie die nichtdissociirten Molekeln gefärbter Verbindungen; die Lactonformel enthält aber eine solche chromophore Gruppe nicht. Demnach kann die Ionisationstheorie an sich noch nicht die Farbe der Phtaleïnsalze erklären; stellt man sich streng auf den Boden der bisherigen chromophoren Anschauung, so muss man annehmen, dass mit der Ionisation zugleich der Uebergang aus der Lacton- in die Chinon-Form erfolgt.

Green und Perkin haben einige Versuche angestellt, welche nach ihrer Meinung die Ionisationstheorie widerlegen und auf der anderen Seite der Chinontheorie zur Stütze dienen. Sie lösten eine gewogene Menge Phenolphtaleïn in einer Menge *n*-Kalilauge, durch welche die anfangs rothe Lösung nahezu entfärbt wurde. Dann bestimten sie die Menge Essigsäure, welche erforderlich war, um die Lösung auf Neutralität gegen Lakmuspapier zu bringen, wobei sie völlig farblos wurde. Das Ergebniss entsprach der Anwesenheit von

<sup>1)</sup> R. Nietzki und Ed. Burekhardt, diese Berichte 30, 175 [1897].

<sup>2)</sup> ib. 36, 2957 [1903].

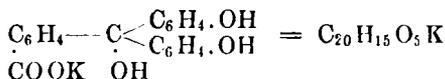
<sup>3)</sup> R. Nietzki und P. Schröter, ib. 28, 44 [1895].

<sup>4)</sup> Vergl. auch Nernst, Theoret. Chem. 4. Aufl., S. 389.

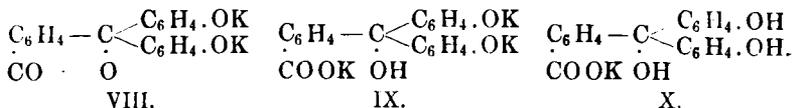
1 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Phtalein in der neutralisirten, farblosen Lösung.

Hydrochinonphtalein führte zu einem entsprechenden Resultat.

Die Verfasser nahmen an, dass die neutralisirte Lösung das Carbinolsalz:



enthält. Wahrscheinlich verhält es sich so. Aber es ist schwer einzusehen, was dies mit der Ionisation und der Chinonformel, oder mit der Farbe der Phtaleinsalze zu thun hat. Denn die Versuche wurden ja mit farblosen Lösungen angestellt, ohne dass in ihrem Verlauf die Farbe sich wieder eingestellt hätte. Ausserdem kommt man von der Lactonformel ausgehend zu demselben Schluss. Wir stellen uns die Sache so vor: Die rothe Lösung enthält das Salz VIII; durch überschüssiges Alkali wird diese entfärbt unter Sprengung des Lactonringes und Bildung des Salzes IX; setzt man dann Essigsäure hinzu, bis zur Neutralität, so wird diese die schwach sauren Phenolhydroxyle in Freiheit setzen, während sie der stärker sauren Carboxylgruppe das Metall nicht zu entziehen vermag, und es entsteht das Salz X:



Wir sind daher nach wie vor der Ansicht, dass bisher kein Beweis für die chinoide Natur der Phtaleinsalze beigebracht werden konnte, dass dagegen eine grosse Anzahl sicher festgestellter Thatsachen mit jener Auffassung schwer zu vereinigen ist. Deshalb begrüsst wir es mit aufrichtiger Genugthuung, dass sich soeben Adolf Baeyer auf denselben Standpunkt gestellt hat. In seiner neuesten grossen Abhandlung »Dibenzalacetone und Triphenylmethane« schreibt er<sup>1)</sup>: »Richard Meyer und Spengler haben aus dem übereinstimmenden Verhalten des Hydrochinonphtaleins und des Phenolphtaleins mit Recht trotz aller gegentheiligen Behauptungen den Schluss gezogen, dass Letzteres in den gefärbten Alkalisalzen keine chinoide Gruppe enthält. Aber eine genügende Erklärung dieser Farbenscheinungen vermochte Richard Meyer nicht an Stelle der chinoiden Theorie zu setzen.«

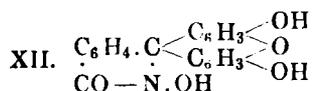
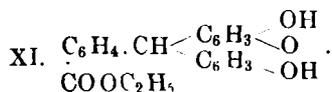
In Rücksicht auf den letzten Satz sei es mir gestattet, hier den Schluss meines im vorigen Sommer auf der Cambridger Versammlung gehaltenen Vortrages anzuführen. Er lautete:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 572 [1905].

»It must be agreed that, however valuable the theory of chromophors has proved as a mean of characterisation and classification of colouring matters, it is not sufficiently comprehensive to include all coloured organic compounds. It does not include the quinolphthaleïn (and orcinphtaleïn), dibenzalacetone and other colourless substances which form deeply coloured addition compounds with mineral acids. Adolf Baeyer introduced the term »halochromy« as descriptive of this phenomenon, and it does not seem impossible that the colour of phtaleïn salts is due to a kind of halochromy.«

Gewiss sollte dies keine Lösung der Frage sein, sondern nur ein Hinweis auf die Richtung, in der eine solche gesucht werden kann. Durch seine Theorie der Carboniumvalenz hat Baeyer dem bis dahin unbestimmten Gedanken eine klare, scharf umrissene Gestalt verliehen. Für die lactoïden Salze des Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïns ist nun der Chromophor gefunden: es ist die Gruppe  $C \sim O$ .

In der früheren Abhandlung haben wir S. 2959 über einen Versuch berichtet, durch Oxydation des Hydrochinonphtaleïn-Carboxylesters XI zu einem chinoiden Hydrochinonphtaleïnester zu gelangen.

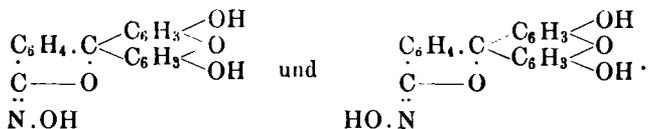


Wir operirten mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung, konnten aber nur das Auftreten einer violetten Färbung constatiren, ohne dass es uns gelungen wäre, ein fassbares Oxydationsproduct zu isoliren. Allem Anschein nach war gleichzeitig mit der Oxydation Verseifung unter Rückbildung von Hydrochinonphtaleïn eingetreten.

Da uns von befreundeter Seite eingeworfen wurde, dass in der violetten alkalischen Lösung vielleicht doch der chinoider Ester enthalten war, so haben wir den Versuch noch zweimal, das zweite Mal unter etwas abweichenden Bedingungen, wiederholt. Auch jetzt erhielten wir keinen Phtaleïnester, dagegen gelang es, in dem Reactionsproducte unzweifelhaft Hydrochinonphtaleïn nachzuweisen. Die Neigung zur Bildung eines chinoiden Esters ist also in jedem Falle so gering, dass die Oxydation in der That nur unter gleichzeitiger Verseifung vor sich geht.

Wir haben dann noch einige Versuche mit den Oximen des Hydrochinonphtaleïns angestellt. Dem farblosen  $\alpha$ -Oxim kommt wohl ohne Zweifel die Formel XII zu. Von den beiden gefärbten Isomeren  $\beta$  und  $\gamma$  haben wir schon in der ersten Abhandlung die Ver-

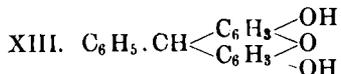
muthung ausgesprochen, dass ihre Verschiedenheit auf Stereoisomerie beruht. Inzwischen konnten wir die Umwandlung des  $\beta$ -Oxims in die  $\gamma$ -Verbindung unzweifelhaft feststellen. Danach glauben wir, in den folgenden Formeln den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution bezw. Configuration dieser beiden Körper zu finden:



Ihre Färbung würden sie der chromophoren Gruppe  $>\text{C}:\text{N}$ . verdanken.

$\beta$ - und  $\gamma$ -Oxim zersetzen Baryumcarbonat; die Analyse der erhaltenen Salze führte bei beiden zu der Formel  $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_2\text{Ba}$ . Auf die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe und folglich chinoide Constitution ist aber hieraus nicht zu schliessen, da ja die Oximido-gruppe an sich saure Eigenschaften hat, welche hier durch den Einfluss des im ganzen negativen Atomcomplexes noch verstärkt werden muss.

Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Es werden die Reductionsproducte der Phtalein-Oxime und -Anilide studirt; andererseits wurde Benzaldehyd mit Hydrochinon condensirt, wobei der Körper XIII erhalten wurde.



Da er keinen Lactonring enthält, so kann sein Oxydationsproduct nicht durch Aufspaltung dieses Ringes chinoid werden, sondern nur im Sinne des Formo fluoresceins.

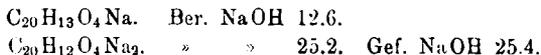
Ferner hatte Hr. E. C. C. Baly vom University College in London auf freundliche Vermittelung von Sir W. Ramsay die Güte, unsere Präparate auf ihr spectroscopisches Verhalten zu prüfen. Die Ergebnisse sind aber nicht ganz leicht zu deuten; Hr. Baly wird, im Zusammenhange mit anderen Beobachtungen, darüber selbst berichten.

### Specieller Theil.

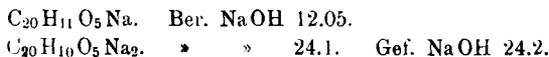
#### Basicität der Phtaleine und ihrer Anilide.

I. Phenolphtalein. 20 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge wurden mit reinem, überschüssigem Phenolphtalein 2 Stunden stehen gelassen, darauf das Ungelöste abfiltrirt und ausgewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wurde mit Wasser auf 1 L aufgefüllt und 200 ccm der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermei-

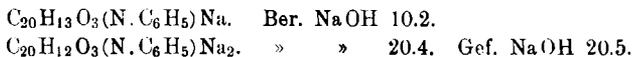
dung eines Ueberschusses (s. u. beim Anilid) angesäuert. Der Niederschlag wurde auf ein bei 120° getrocknetes, tarirtes Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erhalten 0.6306 g Phenolphtalein. Für einbasisches Salz berechnen sich 1.272 g, für zweibasisches 0.636 g; oder auf 100 g Phenolphtalein:



II. Hydrochinonphtalein. Der Versuch wurde mit derselben Menge Natronlauge und im übrigen in genau der gleichen Weise ausgeführt wie der vorige. Erhalten: 0.660 g Hydrochinonphtalein; berechnet für einbasisches Salz 1.328 g, für zweibasisches 0.664 g; oder auf 100 g Phtalein:



III. Phenolphtalein-anilid. Auch hier wurde wieder verfahren wie bei den beiden vorigen Versuchen. Bei der Ausfällung des Anilids muss in diesem Falle durchaus jeder Ueberschuss von Säure vermieden werden, da sonst etwas Anilid in Lösung geht. Um den Neutralisationspunkt zu erkennen, haben wir der Lösung eine Spur Phenolphtalein zugesetzt. Erhalten: 0.7786 g Anilid; berechnet für einbasisches Salz 1.572 g, für zweibasisches 0.786 g Anilid; oder auf 100 g Anilid:



Wie schon im allgemeinen Theile bemerkt, ist das Anilid des Phenolphtaleins schwächer sauer als das Phtalein. Dies giebt sich dadurch zu erkennen, dass die neutrale Anilidsalzlösung, mit freiem Phenolphtalein versetzt, dieses unter intensiver Rothfärbung löst, während ein Niederschlag von Anilid entsteht. Dasselbe konnte nach einmaligem Umkrystallisiren durch den Schmelzpunkt identificirt werden.

#### Verätherungsversuche mit Phenolphtalein.

I. 10 g Phenolphtalein wurden mit 30 g Methyljodid und überschüssiger, wässriger Natronlauge (20 g Aetznatron in 100 g Wasser) 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung blieb bis zum Schluss der Operation deutlich roth. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls schied sich ein Oel ab, welches allmählich consistenter wurde und durch ein feuchtes Filter von der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit getrennt werden konnte. Das Filtrat gab beim Ansäuern einen farblosen Niederschlag, der sich als reines Phenolphtalein erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol zeigte er den richtigen Schmelzpunkt; ausserdem wurde er noch durch Ueberführung in das sehr charakteristische Phenolphtalein-Oxim identificirt. Die auf dem Filter zurückgebliebene, ölig-zähe Substanz wurde in Aethylacetat gelöst

und allmählich bis zum Eintreten einer Trübung mit Ligroin versetzt. Nach mehreren Stunden schieden sich grosse, warzenförmige Krystallaggregate ab, welche den von J. Herzig und H. Meyer<sup>1)</sup> für den lactoiden Phenolphtaleïn-dimethyläther,  $C_{20}H_{12}O_2(OCH_3)_2$ , angegebenen Schmp.  $100^{\circ}$  zeigten (Herzig und Meyer fanden  $97-99^{\circ}$ ). Ausbeute an rohem Diäther 9.1 g. Ein chinoïder Aether konnte nicht aufgefunden werden.

II. 10 g Natrium wurden in der eben nöthigen Menge Methylalkohol gelöst; falls sich Natriummethylat ausschied, so wurde es durch Zusatz von etwas Methylalkohol in Lösung gebracht. Dazu 10 g Phenolphtaleïn und 40 g Methyljodid. Die anfangs tiefrothe Lösung war nach 3-5-stündigem Kochen am Rückflusskühler nahezu entfärbt. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert. Hierdurch sollten Antheile des Diäthers, welche in Folge Sprengung des Lactonringes in die alkalische Lösung übergegangen sein konnten, wieder alkalienlöslich gemacht werden. Als die Lösung dann wieder alkalisch gemacht wurde, ging nur ein wenig unverändertes Phtaleïn (nachgewiesen wie oben) in Lösung, während der Diäther zurückblieb. So wurden 10 g Phenolphtaleïndimethyläther erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren durch den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften identificirt werden konnte.

III. 10 g Phenolphtaleïn wurden mit 35 g Methyljodid, 100 cem Methylalkohol und 100 cem wässriger Natronlauge (30 proc.) 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Auch diesmal war die anfangs rothe Lösung nahezu farblos geworden. Die weitere Behandlung war dieselbe wie beim Versuch II. Es wurde wieder, neben wenig unverändertem Phtaleïn, nur der Dimethyläther erhalten. Die Ausbeute an rohem Aether betrug 9.5 g.

IV. Durch Behandeln von Natronlauge mit überschüssigem Phtaleïn und Abfiltriren des Ungelösten stellten wir, ebenso wie bei der Basicitätsbestimmung des Phtaleïns, eine wässrige Lösung des Natriumsalzes,  $C_{20}H_{12}O_4Na_2$ , dar. Die intensiv roth gefärbte Lösung wurde dann mit Methylalkohol und Jodmethyl 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Farbe war nicht verschwunden, aber etwas schwächer geworden und im Ton verändert. Die weitere Verarbeitung geschah zunächst wie unter II angegeben. Nachdem man angesäuert und wieder alkalisch gemacht hatte, blieb der gebildete Diäther zunächst ölig zurück. Er wurde isolirt und identificirt wie in den früheren Versuchen.

Das rothgefärbte Filtrat enthielt den Monomethyläther, welcher beim Ansäuern ausfiel. Zur Reinigung wurde er kalt in Benzol oder Essigester gelöst und langsam Ligroin oder Petroleumbenzin bis zur eben bleibenden Trübung hinzugefügt. Nach einigen Stunden begann die Ausscheidung farbloser Nadeln, die auf gleiche Weise umkrystallisirt wurden. Aus den Mutterlaugeu konnte durch Wiederholung des Verfahrens noch eine weitere Menge des Monoäthers gewonnen werden. Um ein ganz farbloses Präparat zu erhalten, löst man die Krystalle in Benzol und dampft bis zu passender Concen-

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 429 [1896].

tration ab, worauf sich beim Erkalten der Aether rein abscheidet. — Schmp. 141—142°.

0.2000 g Sbst.: 0.5574 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.1803 g Sbst.: 0.1340 g Ag J.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>.OCH<sub>3</sub>. Ber. C 75.90, H 4.80, OCH<sub>3</sub> 9.34.  
Gef. » 76.01, » 5.00, » 9.70.

Der farblose Monomethyläther färbt sich bei längerem Erwärmen auf etwa 100° roth und wird beim Abkühlen wieder farblos. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit derselben rothgelben Farbe wie Phenolphthaleïn. — Uebergießt man den Aether mit wässriger Natronlauge, so färbt er sich, offenbar unter Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes roth, ohne in Lösung zu gehen; erst beim Kochen löst er sich mit rother Farbe, jedoch, weniger tief roth als das freie Phtaleïn. Vermeidet man nicht einen Ueberschuss an Alkali, so verschwindet die Farbe beim Kochen; wenn man dann aber ansäuert und darauf wieder eben alkalisch macht, so stellt sie sich lebhaft wieder ein. — Mit wässrig-alkoholischer Alkalilauge giebt der Monoäther eine mattrothe Lösung; von Soda- oder Natriumbicarbonat-Lösung wird er nicht aufgenommen. Ebenso wird er durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Natronlauge nicht verseift.

#### Verätherungsversuche mit Hydrochinonphtaleïn.

I. 10 g Hydrochinonphtaleïn wurden mit 30 g Methyljodid und überschüssiger, wässriger Natronlauge (20:100) am Rückflusskühler gekocht, wobei die Farbe der Lösung ziemlich bald verblasste. Die Verarbeitung war dieselbe wie bei dem Phenolphthaleïn-Versuch I. Es wurden 8.5 g Hydrochinonphtaleïn-dimethyläther, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erhalten, welcher durch den Schmp. 200° identificirt wurde. — Das alkalische Filtrat vom Diäther gab beim Ansäuern nur etwas unverändertes Phtaleïn, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt, die Farbe der Alkalilösung und die sehr charakteristischen Farbenercheinungen bei der Oximirung.

II. 10 g Hydrochinonphtaleïn wurden, ebenso wie im Versuch II der Phenolphthaleïn-Verätherung, mit Natriummethylat (aus 10 g Natrium) und 40 g Methyljodid am Rückflusskühler gekocht. Die violette Färbung des Hydrochinonphtaleïnsalzes verschwand ziemlich bald; die Operation wurde nach 3 Stunden unterbrochen, und dann verfahren wie bei den früheren Versuchen. Es wurden 9.5 g Hydrochinonphtaleïn-dimethyläther erhalten, der nach dem Umkrystallisiren die in unserer früheren Abhandlung (a. a. O. S. 2959) angegebenen Eigenschaften besass. Die alkalische Lösung enthielt nur ein wenig freies Phtaleïn; ein chinoider Aether konnte nicht aufgefunden werden.

III. 10 g Hydrochinonphtaleïn wurden mit 35 g Methyljodid, 100 ccm Methylalkohol und 100 g 30-procentiger Natronlauge gekocht; darauf behandelt wie im Phenolphthaleïn-Versuch III. Auch hier wurde nur der Dimethyläther neben etwas freiem Phtaleïn erhalten. Ausbeute an Ersterem 8 g.

IV. Verätherung des Dinatriumsalzes,  $C_{20}H_{10}O_5Na_2$ , mit Jodmethyl, wie unter Phenolphthalein IV. Hier erhielt sich die violette Farbe während des Kochens, wurde aber allmählich etwas schwächer. Es wurde wieder der Dimethyläther erhalten, während aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ein Monoäther niederfiel. Dieser wurde durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin bis zur Trübung gereinigt und so in dicken, farblosen, bei  $130-134^\circ$  schmelzenden, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten; ein schärferer Schmelzpunkt war nicht zu erreichen.

0.2000 g Sbst.: 0.5360 g  $CO_2$ , 0.0720 g  $H_2O$ . — 0.1720 g Sbst.: 0.1200 g Ag J.

$C_{20}H_{11}O_4 \cdot OCH_3$ . Ber. C 72.8, H 4.0,  $OCH_3$  8.9.

Gef. » 73.1, » 4.0, » 9.2.

Das Verhalten des Monoäthers gleicht im allgemeinen dem des entsprechenden Phenolphthaleinderivates; nur konnte die Färbung beim Erwärmen nicht beobachtet werden. Mit Natronlauge übergossen, nehmen die Krystalle eine tief violette Färbung an und gehen unter den oben angegebenen Bedingungen mit violetter Farbe in Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Aether mit rothgelber Farbe.

#### Oxydation des Hydrochinonphthalinesters.

Wie im allgemeinen Theile erwähnt, haben wir den Versuch, von dem Aethylester des Hydrochinonphthalins durch Oxydation zu einem chinoïden Phtaleinester zu gelangen, nochmals wiederholt. Wir operirten zunächst genau wie früher, in schwach alkalischer Lösung, unter Anwendung der berechneten Menge Ferricyankalium. Die Erscheinungen waren die in der ersten Abhandlung beschriebenen. Das beim Ansäuern der violetten Lösung auffallende braune Oxydationsproduct wurde nach dem Trocknen in einer Mischung von Aethylacetat und Ligroin gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen. Es schied sich eine zähe, braune Masse ab, neben einer kleinen Menge von Krystallflittern, welche sich als unveränderter Phtalinester erwiesen. Die von diesem möglichst befreite Substanz wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht und die Benzollösung verdunstet, wobei sich wieder ein Theil harzig abschied, während ein anderer Theil radialstrahlige Krystallkugeln bildete. Diese wurden ausgelesen und aus Essigester unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. Sie erwiesen sich durch den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften als reines Hydrochinonphthalein.

Darauf wurde eine Oxydation mit überschüssigem Ferricyankalium ausgeführt, und die alkalische Lösung nicht sofort, sondern erst nach einer Viertelstunde angesäuert. Auch diesmal konnte aus dem Reactionsproducte neben unangegriffenem Phtalinester nur etwas freies Phtalein isolirt werden.

#### Die Oxime des Hydrochinonphthaleins.

Baryumsalz des  $\beta$ -Oxims. Das Oxim wird mit überschüssigem Baryumcarbonat und Wasser angeschlämmt, einige Zeit gekocht und

filtrirt. Die rothe Lösung setzt bei langsamem Verdunsten das Baryumsalz in kleinen, gelben Körnchen ab.

0.3126 g lufttrockne Stbst. gaben bei 140°: 0.0122 g H<sub>2</sub>O. — 0.2884 g bei 140° getrocknete Substanz: 0.0796 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.16. Gef. H<sub>2</sub>O 3.90.

(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 16.55. Gef. Ba 16.22.

Baryumsalz des  $\gamma$ -Oxims. Auf analoge Weise dargestellt wie das Baryumsalz des  $\beta$ -Oxims, bildet der Körper kleine, gelbe, aus Nadeln bestehende Aggregate. Beim Trocknen verlor er nur unbedeutend an Gewicht, er enthält demnach anscheinend kein Krystallwasser.

0.2166 g Stbst. (bei 140° getrocknet): 0.0610 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 16.55. Gef. Ba 16.58.

Umwandelung des  $\beta$ -Oxims in  $\gamma$ -Oxim. Das  $\beta$ -Oxim wurde in Alkohol gelöst und die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht. Allmählich verschwand die Fluorescenz, worauf sich, theilweise schon in der Hitze, vollständiger beim Erkalten, das  $\gamma$ -Oxim krystallinisch abschied. Es wurde abfiltrirt, mit Methylalkohol gewaschen und in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Art durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederabscheidung durch Essigsäure gereinigt. So wurde es in der für das  $\gamma$ -Oxim charakteristischen Krystallform erhalten.

0.508 g Stbst.: 18.5 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 4.03. Gef. N 4.20.

### Versuche über Verätherung des Phenols.

I. 25 g Phenol und 25 g Aetznatron wurden in 100 ccm Wasser gelöst, darauf mit 60 g Methylsulfat geschüttelt, bis dieses vollkommen verschwunden war. Die Lösung hatte saure Reaction angenommen. Es wurde das gebildete Anisol mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung des Anisols zur Entfernung unveränderten Phenols mit Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde reines Anisol erhalten, welches durch den Siedepunkt identificirt werden konnte. Ausbeute 22.5 g = 78.4 pCt. der Theorie; berechnet 28.7 g.

II. 25 g Phenol in 200 g Wasser und 50 g Aetznatron gelöst und mit 30 g Methylsulfat bis zum Verschwinden des Letzteren geschüttelt. Die Lösung reagirte diesmal stark alkalisch. Verarbeitung wie im Versuch I. Ausbeute 17.2 g Anisol = 59.9 pCt. der Theorie.

III. 25 g Phenol mit 200 g Wasser und 60 g Methylsulfat, ohne Zusatz von Alkali versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 3 Minuten trat energische Reaction ein; auch diesmal reagirte die Lösung sauer. Erhalten 19.8 g Anisol = 69.9 pCt. der Theorie.

IV. 25 g Phenol, 40 g Aetznatron, 200 g Wasser und 70 g Aethylbromid wurden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. darauf das gebildete Phenetol,

nebst überschüssigem Bromäthyl mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert, mit Natronlauge geschüttelt etc. wie im Versuch I. Erhalten 23.6 g reines Phenetol, gegen 32.4 g der berechneten Menge, also 88.3 pCt. der Theorie.

V. 25 g Phenol mit einer aus 6.15 g Natrium und 100 ccm Wasser bereiteten Natronlauge — entsprechend der Bildung von  $C_6H_5.ONa$  — und 70 g Bromäthyl 3 Stunden lang erhitzt und weiter behandelt wie in IV. Erhalten 25.8 g Phenetol = 79.6 pCt. der Theorie.

VI. 25 g Phenol mit einer aus 20 g Natrium durch Auflösen in Alkohol bereiteten Lösung von Natriumäthylat (grosser Ueberschuss) und 70 g Bromäthyl am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction, erkennbar an der Ausscheidung von Bromnatrium, tritt fast augenblicklich ein; doch wurde das Erhitzen auch in diesem Falle 3 Stunden lang fortgesetzt. Erhalten 20 g Phenetol = 61.7 pCt. der Theorie.

VII. 25 g Phenol mit 200 g Wasser und 70 g Aethylbromid, ohne Zusatz von Alkali 3 Stunden erhitzt. Ausbeute: 10 g Phenetol = 30.9 pCt. der Theorie.

#### Versuche über Veresterung der Benzoësäure.

I. 20 g Benzoësäure wurden in 100 ccm heissem Wasser suspendirt und mit 50 g Methylsulfat geschüttelt. Es trat schnell Reaction ein, und der Ester schied sich als Oel ab. Er wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Sie hinterliess dann beim Abdunsten reines, durch den Siedepunkt identificirtes Methylbenzoat. Ausbeute 15 g, statt 22.3 g = 67.3 pCt. der Theorie.

II. 20 g Benzoësäure wurden mit 20 g Aetznatron und 100 g Wasser in Lösung gebracht, darauf 50 g Methylsulfat zugesetzt und geschüttelt. Nach einigen Minuten war die Umsetzung beendet; die Lösung hatte stark saure Reaction angenommen. Das Methylbenzoat wurde mit Wasserdampf übergetrieben und weiter behandelt wie in I. Ausbeute 11 g = 49.3 pCt. der Theorie.

III. 20 g Benzoësäure mit 50 g Aetznatron und 150 g Wasser gelöst und mit 40 g Methylsulfat bis zur vollkommenen Zersetzung des Letzteren geschüttelt. Die Lösung reagirte stark alkalisch, Ausscheidung von Oeltropfen war nicht zu bemerken. Weitere Verarbeitung wie oben. Als der Aether verdunstet wurde, blieb nichts zurück.

IV. 15 g krystallisirtes Natriumbenzoat,  $C_7H_5O_2Na + H_2O$ , wurden in 100 g Wasser gelöst, 80 g Aethylbromid hinzugegeben und 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung reagirte äusserst schwach sauer. Verarbeitet wie in den anderen Fällen. Ausbeute 10.5 g Aethylbenzoat; berechnet 13.9 g, also 75.5 pCt. der Theorie.

V. 12 g Benzoësäure in 120 g Wasser unter Zusatz von 16 g Aetznatron gelöst und mit 60 g Aethylbromid 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung war klar und reagirte stark alkalisch. Bei der üblichen Verarbeitung wurde kein Ester erhalten.

VI. 20 g Benzoesäure wurden mit überschüssigem Natriumäthylat — 15 g Natrium in der nöthigen Menge Alkohol gelöst — und 100 g Bromäthyl 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, darauf wieder verarbeitet wie gewöhnlich. Der Aether hinterliess beim Verdunsten keinen Rückstand.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

### 231. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[XI. Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. Februar 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass Triphenylmethyl sich mit gewissen Essigsäureestern zu krystallinischen Producten vereinigt. Das constante, molekulare Verhältniss, nach welchem sich Ester und Kohlenwasserstoff mit einander verbinden, wie auch die relativ grosse Beständigkeit, welche die einmal entstandenen Körper aufweisen, führte zu der Annahme, dass in ihnen eines der Carboxylsauerstoffatome vierwerthig geworden sei. In der Zwischenzeit ist eine eingehendere Untersuchung der Reaction mit dem Ziel in Angriff genommen worden, festzustellen, ob die Bildung derartiger Triphenylmethylderivate ganz allgemein auch bei den Estern anderer Säuren stattfindet. Die Versuche wurden auf eine grosse Reihe von Estern ausgedehnt. Wie aus den weiter unten mitgetheilten Resultaten ersichtlich ist, gelang es uns nachzuweisen, dass sich mit dem Triphenylmethyl nicht nur Ester der verschiedensten Arten, sondern auch Kohlenwasserstoffe, und zwar, ausser aromatischen und ungesättigten aliphatischen Carbüren, unter gewissen Bedingungen auch ein Bestandtheil des Petroläthers vereinigen.

#### 1. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Estern.

Die Reaction wurde an einer Reihe von Estern der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valerian-Säure, sowie auch an Estern zweibasischer Säuren und an einigen aromatischen Estern studirt. Das erforderliche Triphenylmethyl wurde nach den früheren Angaben, jedoch mit der Abweichung dargestellt, dass an Stelle der Zink-Drehspähne nunmehr Zink-Stangen verwendet wurden. Nachdem das Benzol in dem für derartige Zwecke construirten Apparat<sup>2)</sup> verdampft war, wurden die betreffenden Ester heiss zu dem hinterbleibenden Triphenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2729 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2034 [1904].