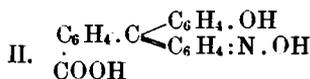
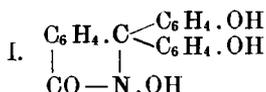


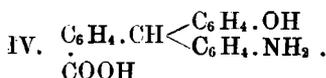
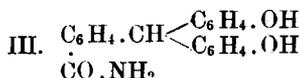
**198. Richard Meyer und J. Glikin: Das Reduktionsprodukt des Phenolphthalein-oxims.**

(Eingegangen am 25. März 1907.)

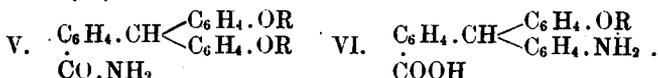
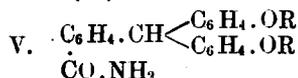
Im Verlaufe der Untersuchungen über die Konstitution der Phthaleinsalze<sup>1)</sup> wurde in Aussicht genommen, die Reduktionsprodukte der Phthaleinoxime einem eingehenderen Studium zu unterwerfen. Diese Untersuchung erstreckte sich zunächst auf das Reduktionsprodukt des Phenolphthaleinoxims. Wenn man für das Oxim selbst die lactoide (I) und die chinoide Formel (II) diskutiert, so kommen für das Reduk-



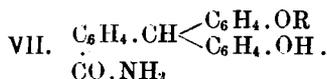
tionsprodukt die Formeln III und IV in Betracht:



Zwischen ihnen sollte durch Alkylierungsversuche entschieden werden. Ein Körper von der Formel IV sollte bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure einen Carboxylester liefern, was bei Annahme der Formel III ausgeschlossen war. Der Versuch gab denn auch ein negatives Resultat. — Die alkalische Alkylierung mußte dagegen aus III einen Diäther (V) liefern; aus IV dagegen nur einen Monoäther (VI).



Auch diese Versuche entschieden im Sinne der Formel III: es wurden die alkaliumlöslichen Diäther V erhalten, während in einem Falle auch ein alkalilöslicher Monoäther VII resultierte.



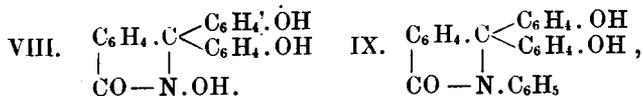
Es wurden dann noch das Acetat und Benzoat des Reduktionsproduktes dargestellt. Dasselbe haben schon J. Herzig und H. Meyer in Händen gehabt<sup>2)</sup>. Da sich das Reduktionsprodukt nach der Formel III als das Amid des Phenolphthalins darstellt, so haben wir auch

<sup>1)</sup> R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2949 [1903]: **38**, 1318 [1905].

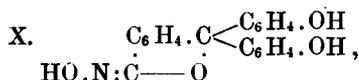
<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. **17**, 429 [1896].

einige Versuche gemacht, es aus diesem zu erhalten, wobei aber nur negative Resultate erzielt wurden.

In der folgenden Abhandlung sind einige Versuche über das Verhalten der Phthaleinanilide zu hydrierenden Agentien mitgeteilt. Die unerwartete Resistenz dieser Körper unter den gleichen Umständen, unter denen das Phthaleinoxim so leicht reduziert wird, macht es zweifelhaft, ob man beiden die analogen Formeln VIII und IX zu-



schreiben darf. Man kann für das Oxim noch die Formel X in Betracht



ziehen. Sie stimmt mit dem Verhalten bei der Reduktion und Alkylierung ebensogut überein wie VIII; die gelbe Farbe des Oxims erklärt sie sogar besser; die Gruppe  $\cdot \text{N} : \text{C} <$  wäre der Chromophor<sup>1)</sup>.

Übrigens beweist die Bildung eines lactoiden Oxims aus den Phenolphthaleinsalzen für die Konstitution der letzteren genau soviel oder so wenig wie die Bildung lactoider Äther. Sollte bei letzterer eine Umlagerung stattfinden, so kann dies natürlich genau ebenso bei der Oximbildung geschehen.

#### Versuch zur Darstellung eines Carboxylesters.

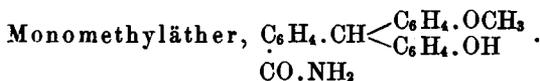
Eine alkoholische Lösung des nach P. Friedländer<sup>2)</sup> dargestellten Reduktionsproduktes wurde mit Salzsäuregas gesättigt und nach längerem Stehen zum Kochen erhitzt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein weißer kristallinischer Körper aus, der sich schon durch den Schmp. 256—257° als das unveränderte Ausgangsmaterial zu erkennen gab. Dies wurde noch durch die Analyse bestätigt:

0.2014 g Sbst.: 0.5566 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 75.20, H 5.3.

Gef. » 75.35, » 5.3.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.



10 g des Reduktionsproduktes wurden in einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung (aus 10 g Natrium und 200 ccm Methylalkohol)

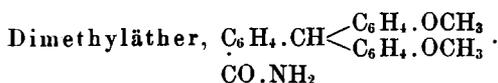
<sup>1)</sup> Vergl. die isomeren Oxime des Hydrochinonphthaleins, R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte 38, 1325 ff. [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 176 [1893].

gelöst und mit einem Überschuß (15 g) Jodmethyl längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser löste sich das reichlich ausgeschiedene Jodnatrium, worauf das Reaktionsprodukt aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt wurde. Der amorph ausgeschiedene Körper wurde abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur schwachen Trübung nach dem Erkalten in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 236—237°. — Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ (9 g statt 10.9 g).

0.2618 g Subst.: 0.7284 g CO<sub>2</sub>, 0.1424 g H<sub>2</sub>O. — 0.2120 g Subst.: 8 ccm N (21°, 764 mm). — 0.1148 g Subst.: 0.0796 g AgJ.

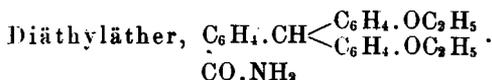
C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N(OCH<sub>3</sub>). Ber. C 75.80, H 5.7, N 4.2, OCH<sub>3</sub> 9.30.  
Gef. » 75.85, » 6.0, » 4.3, » 9.15.



5 g Reduktionsprodukt wurden in einem großen Überschuß verdünnter Natronlauge gelöst (20 g Ätznatron und 100 g Wasser), und darauf das Doppelte der für den Dimethyläther berechneten Menge an Dimethylsulfat (10 g) hinzugegeben. Nach längerem Schütteln in einer Stöpselflasche bildete sich zuerst eine weiße Emulsion, und allmählich schied sich der Äther als zähe Masse ab. Aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln krystallisiert er in farblosen Nadeln vom Schmp. 130—131°. Die Ausbeute betrug 71.4% der Theorie.

0.2026 g Subst.: 0.5704 g CO<sub>2</sub>, 0.1075 g H<sub>2</sub>O. — 0.2078 g Subst.: 0.5830 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1475 g Subst.: 0.2140 g AgJ. — 0.1450 g Subst.: 0.1945 g AgJ. — N qualitativ nachgewiesen.

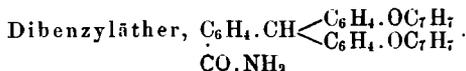
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 76.1, H 6.0, OCH<sub>3</sub> 17.9.  
Gef. » 76.6, 76.4, » 5.9, 5.4, » 19.0, 17.7.



Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie bei der zum Monomethyläther führenden Operation; trotzdem entstand in diesem Falle der Diäthyläther: 6 g Reduktionsprodukt, 10 g Natrium, 250 g Äthylalkohol, 20 g Äthylbromid. Krystallisiert aus Alkohol und Wasser in Nadelchen. Schmp. 125—126°.

0.2200 g Subst.: 0.6274 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Subst.: 0.3381 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.2032 g Subst.: 0.2374 g AgJ. — N qualitativ nachgewiesen.

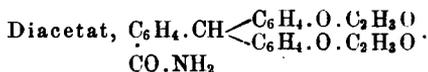
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 76.8, H 6.7, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 22.9.  
Gef. » 76.7, 76.8, » 6.4, 6.9, » 22.4.



5 g Reduktionsprodukt und 5 g gepulvertes Ätznatron wurden mit einem Überschuß von Alkohol und Benzylchlorid längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Die Umsetzung gab sich durch reichliche Ausscheidung von Chlornatrium zu erkennen. Nachdem das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben war, blieb das Reaktionsprodukt als dunkle, harzige Masse zurück. Es war in Alkohol nahezu unlöslich, leicht löslich aber in Aceton, aus dem es auf Zusatz von etwas Wasser in langen, haarfeinen Nadeln kristallisierte. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Schmp. 158°.

0.2322 g Sbst.: 0.6985 g CO<sub>2</sub>, 0.1170 g H<sub>2</sub>O. — 0.3282 g Sbst.: 0.9858 g CO<sub>2</sub>, 0.1670 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N(OC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ).	Ber. C 79.2,	H 5.5.
C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ON(OC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> .	» » 81.8,	» 5.8.
	Gef. » 81.0, 81.9,	» 5.6, 5.65.

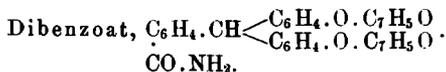


5 g Reduktionsprodukt wurden mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit am Rückflußkühler gekocht und darauf in viel verdünnte Natronlauge gegossen. Nach Zersetzung des Anhydrids wurde das ausgeschiedene Acetat abgesaugt, in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatzen wieder abgeschieden. Es bildete zunächst eine voluminöse, anscheinend amorphe Masse, welche aber durch längeres Erhitzen mit der Flüssigkeit unter Umschütteln kristallinisch wurde. Den Schmelzpunkt fanden wir, übereinstimmend mit Herzig und H. Meyer, bei 205°.

0.2562 g Sbst.: 0.6718 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O. — 0.5198 g Sbst. erforderten bei der Acetylbestimmung 25 ccm einer Barytlauge, welche ihrerseits zur Neutralisation 23 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure brauchten. — 0.5670 g Sbst.: 27.5 ccm Barytlauge.

C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> .	Ber. C 71.5, H 5.2, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O 29.8.
	Gef. » 71.5, » 5.1, » 31.35, 31.6.

Für ein Triacetat C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>. Ber. » 40.50.



Die Benzoylierung wurde nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Reduktionsproduktes bewirkt. Das Benzoat schied sich nach kurzem Schütteln kristallinisch ab und wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Es wurde so in langen, alkaliumlöslichen Fäden erhalten. Den

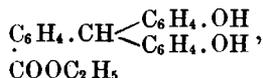
Schmelzpunkt fanden wir bei 236—238°, während Herzig und H. Meyer ihn zu 242—244° angeben.

0.2830 g Sbst.: 0.8020 g CO<sub>2</sub>, 0.1126 g H<sub>2</sub>O. — 0.5170 g Sbst. erforderten bei der Benzoylbestimmung 19 ccm Barytlauge (25 ccm =, 23 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure). — 0.5046 g Sbst.: 18.5 ccm Barytlauge.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 77.4, H 4.7, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O 46.3.  
Gef. » 77.3, » 4.4, » 48.8, 48.2.

Für ein Tribenzoat C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>. Ber. » 58.0.

Um von dem Phenolphthalin zu dem Reduktionsprodukte des Oxims zu gelangen, stellten wir zunächst den Carboxylester des Phthalins,



dar und suchten in diesem die OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe durch NH<sub>2</sub> zu ersetzen. Wäßriges Ammoniak erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur als unwirksam: es wurde der unveränderte Ester zurückgewonnen. Durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohre wurde der Ester nur verseift: es resultierte Phenolphthalin, welches durch den Schmelzpunkt 225° und sein Verhalten identifiziert wurde. — Darauf wurde der Phthalinester mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° erhitzt, wobei wieder nur der unveränderte, stickstofffreie Phthalinester vom Schmp. 125° zurückgewonnen wurde. — Auch die Umsetzung mit Rhodan ammonium (Letts, diese Berichte 6, 113 [1873]) führte nicht zum Ziele. Als wir schließlich versuchten, das Amid aus dem Ammonsalz des Phthalins durch Erhitzen auf 170° zu gewinnen, wurde auch nur das unveränderte Phthalin zurückerhalten. Es war stickstofffrei und schmolz bei 225°. In Alkali löste es sich fast farblos, auf Zusatz von Ferricyankalium trat dann sofort die dunkelrote Farbe der alkalischen Phthaleinlösung auf.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.