

**421. Richard Meyer und S. M. Kissin:
Zur Kenntnis der Phthalein-oxime.**

Mitgeteilt von R. Meyer.

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Bei den im hiesigen Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über die Konstitution der Phthaleinsalze wurden auch die Oxime der Phthaleine studiert, wobei aber noch mehrere Fragen unerledigt blieben. Insbesondere konnte die Konstitution dieser Körper noch nicht als festgestellt gelten. Wir haben die Untersuchung inzwischen fortgesetzt und wollen im Folgenden über die Ergebnisse berichten.

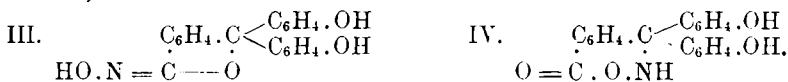
Das Oxim des Phenol-phthaleins.

Die seinerzeit von dem Entdecker dieses Körpers, P. Friedländer¹⁾ angenommene chinoide Formulierung I:



welche mit der Ätherbildung der Verbindung im Widerspruch steht, ist allmählich aus der Diskussion verschwunden. Aber auch die lactoide Formel II kann heute wohl kaum mehr als ein richtiger Ausdruck der Tatsachen gelten, schon weil sie die gelbe Farbe des Körpers unberücksichtigt läßt. Außerdem ist sie mit der leichten Spaltbarkeit des Oxims unter dem Einfluß hydrierender Agenzien kaum zu vereinbaren, nachdem die Anilide der Phthaleine, denen eine entsprechende Formel erteilt werden muß, sich gegen solche Einwirkung nahezu unangreifbar erwiesen haben²⁾. Dieser Schluß wird durch die Eigenschaften und das Verhalten des α -Hydrochinon-phthalein-oxims (s. u.) bestätigt.

Es wären dann noch die Formeln III und IV in Betracht zu ziehen³⁾.



III kann einigermaßen als befriedigender Ausdruck der Eigenschaften und des Verhaltens der Verbindung gelten: der Chromophor wäre die Gruppe $>\text{C} = \text{N}-$; die Bildung von Triäthern erklärt sich

¹⁾ Diese Berichte **26**, 172 [1883]

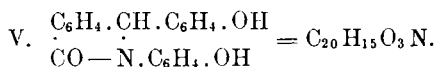
²⁾ R. Meyer und K. Lange, diese Berichte **40**, 1459 [1907].

³⁾ IV wurde von P. Friedländer vermutungsweise aufgestellt (Privatmitteilung).

ohne weiteres. Wir erhielten jetzt auch ein Triacetat und ein Tribenzoat. Beide Verbindungen, ganz besonders aber das Benzoat, welches in alkalischer Lösung dargestellt wurde, sind mit der Formel III sehr gut vereinbar, freilich auch mit II, während I durch sie wohl endgültig beseitigt ist. Schwierigkeiten erwachsen aber noch aus zwei Punkten: 1. das Reduktionsprodukt, von dem gleich die Rede sein soll; 2. die Oxime des Hydrochinon-phthaleins, welche weiter unten besprochen werden.

Formel IV erklärt wohl die Farbe und die Ätherbildung weniger gut als III; besser dagegen die Abspaltung von *p*-Aminophenol aus dem Oxim.

Durch naszierenden Wasserstoff hatte seinerzeit P. Friedländer aus dem gelben Oxim ein farbloses Reduktionsprodukt erhalten, dem er nach seinen Analysen die Formel $C_{20}H_{17}O_3N$ erteilte. Später stellte H. Meyer¹⁾ diesen Körper synthetisch dar durch Zusammenschmelzen von Oxyphenylphthalid und *p*-Aminophenol. Daraufhin erteilte er dem Reduktionsprodukt die Formel V.



Diese Formulierung stimmt mit den inzwischen angestellten Alkylierungsversuchen, welche die Bildung von Diäthern ergeben haben²⁾. Daß die Formel V zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als die von Friedländer aufgestellte, kann nicht gegen sie geltend gemacht werden, in Rücksicht auf das hohe Molekulargewicht. Dagegen ist die Bildung des Körpers durch Reduktion des Oxims sehr schwer verständlich. Welche Formel man diesem auch erteilt, so kann eine Verbindung von obiger Konstitution nur entstehen infolge einer intramolekularen Umlagerung. Dies gilt auch von der, früher von H. Meyer vorgeschlagenen, aber inzwischen wohl von ihm selbst aufgegebenen Formel des Oxims³⁾.

Hiernach konnte die Natur des Reduktionsproduktes noch nicht als sicher erwiesen gelten. Denn wenn man bei der Reduktion des Oxims in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine Umlagerung zuläßt, so ist eine solche offenbar bei der Synthese aus Oxyphenylphthalid und *p*-Aminophenol auch nicht ausgeschlossen — zumal diese bei viel höherer Temperatur erfolgt, als die Reduktion des Oxims.

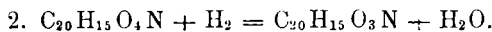
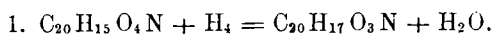
Da durch die Elementaranalyse zwischen den Formeln $C_{20}H_{17}O_3N$ und $C_{20}H_{15}O_3N$ nur schwer zu entscheiden ist, so versuchten wir

¹⁾ Monatsh. für Chemie **20**, 337 [1899].

²⁾ R. Meyer und J. Glikin, diese Berichte **40**, 1454 [1907].

³⁾ Vergl. Jahrb. d. Chem. **9**, 404 [1899].

einen indirekten Weg. Je nachdem die eine oder andere Formel zutrifft, verläuft der Reduktionsprozeß im Sinne der ersten oder der zweiten der beiden Gleichungen:



Wenn es möglich wäre, die Reduktion quantitativ zu verfolgen, so dürfte man hoffen, aus der Menge des verbrauchten Reduktionsmittels einen Schluß auf die Formel des Reduktionsproduktes ziehen zu können. Versuche, welche zu diesem Zwecke mit Natriumhydro-sulfit und mit Natriumhypophosphit angestellt wurden, hatten aber keinen Erfolg. Auch Versuche, das Reduktionsprodukt durch Oxydation mit Permanganat in das Oxim zurückzuverwandeln, und diesen Vorgang quantitativ zu verfolgen, führten nicht zum Ziel.

Wir mußten daher unsere Bemühungen darauf richten, womöglich doch durch die Elementaranalyse eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln herbeizuführen¹⁾. Zunächst stellten wir das Reduktionsprodukt nach Friedländer dar, und machten davon einige Analysen. Diese sprachen, trotz der geringen Differenzen zwischen den beiden Formeln, doch mehr für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Dann aber haben wir noch zwei Analysen mit außergewöhnlich großen Substanzmengen — gegen 1 g — ausgeführt, wobei nur die Menge des gebildeten Wassers bestimmt wurde²⁾. Diese entschieden unzweifelhaft zugunsten der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Wir haben dann noch die Synthese mittels Oxyphenylphthalid und *p*-Aminophenol wiederholt. Auch mit dem so dargestellten Produkte erhielten wir Zahlen, welche die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ bestätigen.

Nimmt man die H. Meyersche Konstitutionsformel des Reduktionsproduktes an, so kann man sich von dem Verlaufe des durch Zinkstaub und alkoholische Schwefelsäure herbeigeführten Reduktionsprozesses folgende Vorstellung bilden. Es findet zunächst Spaltung des Oxims in Oxybenzoyl-benzoessäure und *p*-Aminophenol statt; darauf wird die erstere zu Oxyphenylphthalid reduziert, und dieses kondensiert sich dann mit dem in der Lösung vorhandenen *p*-Aminophenol zu $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$.

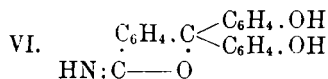
Um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, haben wir unter den Bedingungen der Reduktion Oxyphenylphthalid und *p*-Aminophenol auf einander einwirken lassen, aber das Reduktionsprodukt hatte sich nicht gebildet. Ebensowenig konnte es erhalten werden, als wir

¹⁾ H. Meyer hat von seinem synthetischen Produkte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

²⁾ Vergl. V. Meyer, diese Berichte 14, 1465 [1881].

p-Oxybenzoyl-benzoesäure und *p*-Aminophenol in alkoholisch schwefelsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelten.

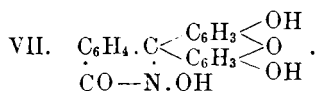
Durch unsere Versuche wurde also nur die empirische Formel $C_{20}H_{15}O_3N$ bestätigt. Die Konstitution des Reduktionsprodukts kann dagegen kaum als bestimmt erwiesen gelten, da es zweifelhaft bleibt, bei welcher seiner Bildungen Umlagerung erfolgt. Schließlich könnte man dem Körper auch die Formel



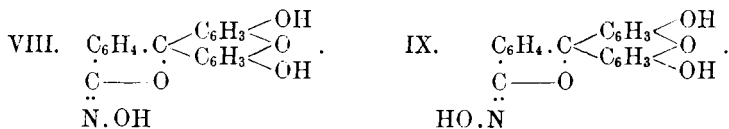
erteilen; in diesem Fall würde seine Bildung aus dem Oxim ohne Umlagerung stattfinden. Daß das Reduktionsprodukt farblos ist, würde gegenüber dem immerhin nur hellgelben Oxim wohl zu verstehen sein: die in letzterem an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe würde auxochromen Charakter haben, und dadurch farbvertiefend wirken.

Die Oxime des Hydrochinon-phthaleins.

Wie wir früher fanden¹⁾, entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Lösung von Hydrochinon-phthalein drei isomere Oxime: ein farbloses, welches das Hauptprodukt der Reaktion darstellt und als α -Oxim bezeichnet wurde, und zwei gelbbraune Verbindungen, β und γ . Die β -Verbindung läßt sich in die γ -Verbindung umlagern, weshalb beide als stereoisomer angesehen wurden. Das farblose α -Oxim, welches bei alkalischer Alkylierung einen Triäther lieferte, konnte kaum anders als nach VII konstituiert sein:



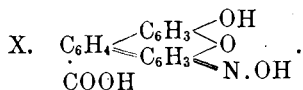
Den beiden gefärbten Isomeren schrieben wir die Formeln VIII und IX zu:



Vielleicht darf der γ -Verbindung, als der beständigeren, die Antiformel IX erteilt werden, wonach dann das β -Oxim die Formel VIII

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2949 [1903]; **38**, 1318, [1905].

erhalten würde. Man kann aber für die beiden farbigen Oxime auch die chinoide Formel X in Betracht ziehen:



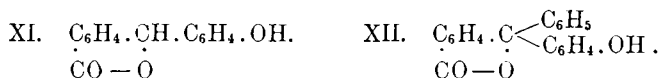
Wir haben einige Versuche angestellt, um diese Anschauungen noch weiter zu klären. Von dem α -Oxim wurde ein Trimethyläther, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}(\text{OCH}_3)_3$, ein Triacetat, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, und ein Tribenzoat, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$ dargestellt. Von Zinkstaub und Natronlauge wurde das α -Oxim ebensowenig angegriffen, wie die Phthaleinamide. Durch diese Tatsachen wird die Formel VII für das α -Oxim bestätigt.

Die Untersuchung des β - und γ -Oxims bot viel größere Schwierigkeiten wegen der sehr geringen Ausbeuten bei ihrer Darstellung. Das β -Oxim erwies sich, im Gegensatz zu der α -Verbindung, durch Zinkstaub und Natronlauge leicht angreifbar. Die ursprünglich rotgelbe Lösung wurde bald entfärbt, aber an der Luft färbte sie sich schnell wieder, und als die Lösung angesäuert wurde, fiel ein gelber Niederschlag, der sich bei näherer Untersuchung als γ -Oxim erwies. Offenbar war das β -Oxim zunächst reduziert, aber bei seiner Wiederoxydation in die γ -Verbindung umgelagert worden. Diese Erfahrung darf wohl als Bestätigung dafür angesehen werden, daß die beiden Verbindungen stereoisomer sind. Von dem γ -Oxim konnte in alkalischer Lösung ein Tribenzoat, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$, erhalten werden, wodurch die Formel X widerlegt ist.

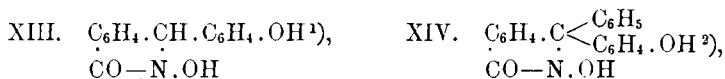
Nach dem vorstehend Mitgeteilten wird man geneigt sein, dem Phenol-phthaleinoxim die obige Formel III zu erteilen, und den drei Oximen des Hydrochinon-phthaleins die Formeln VII, VIII, IX. Von diesen erscheint diejenige des farblosen α -Hydrochinon-phthaleinoxims VII am sichersten begründet. Gegen die übrigen könnte man noch einwenden, daß sie das Phenol-phthaleinoxim und die beiden gefärbten Hydrochinon-phthaleinoxime analog konstituiert erscheinen lassen, während diese Körper bei der Reduktion ein abweichendes Verhalten zeigen. Es mag dahin gestellt sein, welches Gewicht man diesem Umstande beimessen will. Immerhin erscheint es nicht unmöglich, daß der Pyronring in den Oximen des Hydrochinon-phthaleins dieses verschiedene Verhalten bedingt.

Indessen lassen die Ergebnisse unserer Untersuchungen wohl darüber keinen Zweifel, daß die Oxime der Phthaleine durch Eintritt des Hydroxylaminrestes in den Lactonring entstehen, während es bisher als Regel gilt, daß Hydroxylamin — im Gegensatz zu den Hydrazinen — nur mit Aldehyden und Ketonen reagiert, nicht aber mit

Lactonen oder ähnlich konstituierten Verbindungen. Die bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit der Phthaleine gegen Hydroxylamin könnte vielleicht durch ihre Alkalilöslichkeit bedingt sein. Es schien uns deshalb wünschenswert, alkalilösliche Verbindungen von unzweifelhaft lactoider Konstitution auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen. Als solche wählten wir das Oxyphenyl-phthalid XI und das Oxydiphenyl-phthalid XII:

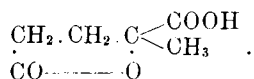


Beide sind farblos und geben mit Alkali farblose Lösungen, sie sind also wohl bestimmt, im freien Zustand wie in Form ihrer Salze, nicht chinoid, sondern lactoid. Wir erhielten mittels ihrer Alkalilösungen die Hydroxylaminderivate XIII und XIV,



deren Zusammensetzung noch durch Darstellung und Analyse je eines Dibenzoats, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, bestätigt wurde.

Schon vor längerer Zeit hatte H. Pfotenhauer im hiesigen Laboratorium einige Versuche in derselben Richtung angestellt. Umbelliferon erwies sich gegen Hydroxylamin in alkalischer Lösung indifferent. Als ein alkalilösliches Lacton der aliphatischen Reihe, bei dem die Möglichkeit chinoider Umlagerung völlig ausgeschlossen ist, untersuchte er dann noch die Methyl-glutolactonsäure,



Er konnte sie aber nicht in ein Oxim überführen. Ebensowenig ließen sich Hydrazone dieser Lactonsäure darstellen; dagegen erhielt er ein Anilid und ein *p*-Toluid, worüber am Schluß dieser Arbeit berichtet ist.

Die Konstitution der Phthaleinsalze soll hier nicht noch einmal eingehend erörtert werden. Nur wenige Bemerkungen seien gestattet. Die chinoider Natur dieser Körper ist wohl jetzt allgemein angenommen. Aber während bis vor kurzem nur *p*-chinoide Formeln in Betracht gezogen wurden, wird jetzt von verschiedenen Seiten

¹⁾ Diesen Körper haben schon A. Bistrzycki und G. J. Oehlert in Händen gehabt, aber nicht rein dargestellt. (Diese Berichte 27, 2635 [1894]).

²⁾ Isomer mit dem Reduktionsprodukt des Phenolphthaleinoxims.

eine *o*-chinoide Formulierung bevorzugt, bei welcher dem als vierwertig angenommenen Pyronsauerstoff eine wesentliche Rolle zugesprochen wird. In diesem Sinne ist neuerdings auch das Resorcin-benzoin und das Fluorescein sowie die sauren Additionsprodukte dieser und ähnlicher Körper *o*-chinoid formuliert worden¹⁾. Einen zwingenden Grund zu dieser Änderung der Auffassung kann ich nicht einsehen, da es gar keine Schwierigkeiten macht, alle diese Verbindungen auch *p*-chinoid zu formulieren. Bei den Säureverbindungen würde sich dann die Säure statt an den Pyronsauerstoff an das vierwertig werdende Chinonsauerstoffatom anlagern. Nur die Salze des Hydrochinon-phthaleins machen Schwierigkeiten. Hier ist man nach wie vor genötigt, sie entweder als *m*-chinoid, oder im Sinne der zuerst von A. G. Green²⁾ vertretenen Auffassung als *o*-chinoid zu betrachten.

Aber wie steht es nun mit dem Phenol-phthalein? Dieses enthält ja keinen Pyronring und seine Salze können nicht *o*-, sondern nur *p*-chinoid formuliert werden. Während man früher meiner Meinung nach die großen Unterschiede zwischen Phenol-phthalein und Fluorescein — die sich freilich schließlich nur als graduell erwiesen haben — zu gering achtete, schätzt man sie jetzt, wie mir scheint, zu hoch ein. Durch die Annahme der *o*-chinoiden Oxoniumformeln wird die eben hergestellte Zusammengehörigkeit des Phenol-phthaleins und des Fluoresceins wieder zerstört; und ebenso wird das Hydrochinon-phthalein von dem ihm in jeder Hinsicht so ähnlichen Phenol-phthalein getrennt. Ich kann deshalb in den jetzt beliebten neuen Formeln keinen Fortschritt gegenüber den bisher gebrauchten erblicken.

In der letzten Abhandlung über die Konstitution der Phthaleinsalze³⁾ habe ich auch den großen Unterschied in der Farbe zwischen den karmoisinroten Alkalisalzen des Phenolphthaleins und seinen gelben chinoiden Äthern berührt und die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß sie durch sterische Ursachen bedingt sein könnte. In demselben Hefte der »Berichte« hat F. Kehrman⁴⁾ den folgenden Satz ausgesprochen: »Die nicht durch auxochrome Gruppen, wie Hydroxyl oder Amido substituierten chinoiden Substanzen, sind mit wenigen Ausnahmen schwach farbig und meist gelb; immer aber bewirkt Einführung von Amino- und Hydroxylen Vertiefung der Farbe.« So

¹⁾ Vgl. besonders F. Kehrman, diese Berichte **41**, 2340, 3396 [1908]. F. Kehrman und O. Dengler, *ibid.* **42**, 870 [1909].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **85**, 398 [1904].

³⁾ Diese Berichte **41**, 2446 [1908].

⁴⁾ a. a. O.

könnte es auch bei den Salzen und den chinoiden Äthern der Phthaleine sein. In letzterem sind die auxochromen Hydroxylgruppen durch die Alkylierung ihres auxochromen Charakters beraubt.

In der eben erwähnten Mitteilung habe ich ferner die Meinung ausgesprochen, daß in den roten, alkalischen Phthaleinlösungen neben dem vorherrschenden chinoiden Salz eine kleinere Menge farbloses, lactoides Salz anwesend sei, und daß beide sich in einem Gleichgewichtsstande befänden. Ich wußte damals noch nicht, daß kurz vorher S. F. Acree dieselbe Ansicht ausgesprochen hatte¹⁾, was ich hiermit ausdrücklich anerkenne.

Phenolphthalein-oxim.

Acetat, $C_{20}H_{12}O_4N(C_2H_3O)_3$ ²⁾. 5 g reines Oxim wurden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene, anfangs weiche Masse wurde über Nacht krystallinisch. Aus Eisessig wurde sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 229—230° erhalten.

0.1373 g Sbst.: 0.3435 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.4355 g Sbst.: 0.1171 g C_2H_3O .

$C_{20}H_{13}O_4N(C_2H_3O)_2$.	Ber. C 69.1, H 4.55, C_2H_3O 20.6.
$C_{20}H_{12}O_4N(C_2H_3O)_3$.	» » 68.0, » 4.57, » 28.1.
	Gef. » 68.2, » 4.43, » 26.9.

Benzoat, $C_{20}H_{12}O_4(C_7H_5O)_3$. 5 g Oxim wurden in einer Lauge von 20 g Natron und 100 g Wasser gelöst, darauf unter Rühren überschüssiges Benzoylchlorid eingetropt. Es entstand ein weißer Niederschlag, der nach dem Waschen mit Natronlauge aus Holzgeist umkrystallisiert wurde. Schmp. 175°.

Bei der Benzoylbestimmung erwies sich der Körper als schwer verseifbar. Die Zersetzung war nicht wie gewöhnlich nach einer Stunde, sondern erst nach 5—6 Stunden beendet.

0.1492 g Sbst.: 0.4155 g CO_2 , 0.0588 g H_2O . — 0.4488 g Sbst. nach 1 St. Verseifung: 0.2055 g C_7H_5O . — 0.4747 g Sbst. nach 6 Std.: 0.2304 g C_7H_5O . — 0.4810 g Sbst. nach 6 Std.: 0.2424 g C_7H_5O .

$C_{20}H_{13}O_4(C_7H_5O)_2$.	Ber. C 75.4, H 4.25, C_7H_5O 38.8.
$C_{20}H_{12}O_4(C_7H_5O)_3$.	» » 76.3, » 4.20, » 48.8.
	Gef. » 76.0, » 4.40, » 45.8, 48.5, 50.4.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 39, 543 (April 1908).

²⁾ Die Acetylierung des Phenolphthalein-oxims wurde schon vor längerer Zeit von J. Herzig und H. Meyer ausgeführt (Monatsh. für Chem. 17, 436).

Das Reduktionsprodukt des Phenolphthalein-oxims.

Dargestellt nach Friedländer und mehrmals umkrystallisiert.
Schmp. 256°. Getrocknet bei 120°.

1. Analyse, ausgeführt wie gewöhnlich.

0.1531 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₇ O ₃ N.	Ber. C 75.19,	H 5.38.
C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N.	» » 75.68,	» 4.77.
	Gef. » 75.85, 75.88,	» 4.99, 4.80.

2. Bestimmung des Wasserstoffs mit größerer Substanzmenge.

0.9323 g Sbst.: 0.4047 g H₂O. — 0.9961 g Sbst.: 0.4272 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₇ O ₃ N.	Ber. H ₂ O 0.4471, 0.4777.
C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N.	» » 0.3969, 0.4242.
	Gef. » 0.4047, 0.4272.

Synthese des Reduktionsproduktes nach H. Meyer.

Die Kondensation wurde genau nach den Angaben H. Meyers mittels Oxyphenylphthalid¹⁾ und *p*-Aminophenol ausgeführt. Das Produkt stimmte in den Eigenschaften mit dem durch Reduktion des Oxims erhaltenen. Schmp. 256°.

0.1377 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N.	Ber. C 75.68, H 4.77.
	Gef. » 75.77, » 4.91.

Versuche zur Synthese des Reduktionsproduktes auf nassem Wege.

1. 1 g Oxyphenylphthalid und 0.45 g *p*-Aminophenol wurden jedes für sich in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, darauf die beiden Lösungen vermischt und erwärmt. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, unter Abänderung der Temperatur und der Dauer der Erwärmung, es wurde aber immer nur Oxyphenylphthalid zurückerhalten. Das Reduktionsprodukt hatte sich nicht gebildet.

2. Eine schwefelsäurehaltige alkoholische Lösung von *p*-Oxybenzoylbenzoesäure wurde mit eben solch einer Lösung von *p*-Aminophenol versetzt, Zinkstaub zugegeben und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Auch in diesem Falle wurde nur Oxyphenylphthalid erhalten, das Reduktionsprodukt des Phenolphthalein-oxims ließ sich nicht nachweisen.

¹⁾ Zu seiner Darstellung wurde Phenolphthalein-oxim durch verdünnte Schwefelsäure gespalten und die so gewonnene Oxybenzoylbenzoesäure reduziert (H. Meyer, Monatsh. für Chem. 20, 337).

Die Oxime des Hydrochinon-phthaleins.

 α -Oxim.

Trimethyläther, $C_{20}H_{10}O_2N(OCH_3)_3$. 5 g des reinen α -Oxims wurden in Natronlauge (20 g NaOH auf 100 g Wasser) gelöst und das Doppelte der berechneten Menge Dimethylsulfat in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Der ausgeschiedene Körper wurde abfiltriert, gewaschen und in Alkohol gelöst, aus dem er durch Wasser in Nadeln gefällt wurde. Schmp. 123—124°.

0.1222 g Sbst.: 0.3150 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.1159 g Sbst.: 0.3001 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 4.6 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.3745 g AgJ.

$C_{20}H_{10}O_2N(OCH_3)_3$. Ber. C 70.9, H 4.90, N 3.6, OCH_3 23.9.
Gef. » 70.3, 70.6, » 5.15, 5.07, » 3.8, » 24.0.

Triacetat, $C_{20}H_{10}O_5N(C_2H_3O)_3$. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Die zuerst ölig abgeschiedene Substanz wurde allmählich kristallinisch. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 210°.

0.1384 g Sbst.: 0.3333 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.5096 g Sbst.: 0.1328 g C_2H_3O .

$C_{20}H_{10}O_5N(C_2H_3O)_3$. Ber. C 65.9, H 4.05, C_2H_3O 27.3.
Gef. » 65.7, » 4.2, » 26.1.

Für Diacetat ber. C_2H_3O 19.9.

Tribenzoat, $C_{20}H_{10}O_5N(C_7H_5O)_3$. 5 g Oxim nach Schotten-Baumann benzyliert. Das erhaltene Benzoat ist sehr schwer löslich; am besten ließ es sich aus Aceton kristallisieren, in dem es in Nadeln ansetzte. Schmp. 226—227°.

0.1303 g Sbst.: 0.3536 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.3698 g CO_2 , 0.0495 g H_2O . — 0.4959 g Sbst.: 0.2434 g C_7H_5O .

$C_{20}H_{10}O_5N(C_7H_5O)_3$. Ber. C 74.6, H 3.8, C_7H_5O 47.8.
Gef. » 74.0, 74.4, » 4.2, 4.1, » 49.1.

Für Dibenzoat ber. C_7H_5O 37.8.

Reduktionsversuch. 5 g α -Oxim wurden in Natronlauge gelöst, Zinkstaub zugegeben und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; darauf filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der dadurch gefällte Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt. So wurde das Ausgangsmaterial mit den ursprünglichen Eigenschaften zurückgewonnen. Schmp. 268°.

0.1324 g Sbst.: 4.75 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{13}O_5N$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.06.

 β -Oxim.

Reduktion. 2 g β -Oxim wurden genau wie das α -Oxim mit Natronlauge und Zinkstaub behandelt. Nach kurzer Zeit verschwand die rotgelbe Farbe der Lösung, aber die Flüssigkeit färbte sich bald

von der Oberfläche aus wieder gelb. Sie wurde filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, wodurch ein gelber Niederschlag entstand, Er war in Holzgeist schwer löslich, die für das β -Oxim charakteristische Fluoreszenz war verschwunden. Zur Reinigung wurde so verfahren, wie früher für das γ -Oxim angegeben¹⁾. So wurden schließlich kleine Sphärokrystalle erhalten, welche im Polarisationsmikroskop scharf das für das γ -Oxim charakteristische Achsenkreuz erkennen ließen.

0.1299 g Sbst.: 0.3303 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.0834 g Sbst.: 3.0 ccm N (22°, 755 mm).

C₂₀H₁₃O₅ N. Ber. C 69.2, H 3.74, N 4.0.
Gef. » 69.3, 69.4, » 3.68, 3.89, » 4.0.

γ -Oxim.

Tribenzoat, C₂₀H₁₀O₅N(C₇H₅O)₃. 1 g γ -Oxim in Natronlauge mit Benzoylchlorid wie üblich behandelt. Das Produkt ist, im Gegensatz zu dem Benzoat des α -Oxims, in Alkohol, Äther, Aceton usw. leicht löslich; aus Eisessig schießt es in gelben Krystallen an. Es schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 275—280°.

0.1046 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

C₂₀H₁₁O₅(C₇H₅O)₂. Ber. C 73.51, H 3.78.

C₂₀H₁₀O₅(C₇H₅O)₃. » » 74.63, » 3.83.

Gef. » 74.99, » 4.01.

Oxyphenyl-phthalid-oxim.

5 g Oxyphenylphthalid wurden durch eine Kalilauge von 7—8 g Ätzkali und 70 ccm Wasser in Lösung gebracht, eine konzentrierte wäßrige Lösung von 2½—3 g Hydroxylaminchlorhydrat in kleinen Mengen zugegeben und das Ganze 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde darauf abgekühlt und bei Eiskälte durch vorsichtiges Zutropfen verdünnter Salzsäure eben angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird beim Stehen an der Luft harzig. Um dies zu vermeiden, wurde er schnell abgesaugt und in wenig Holzgeist gelöst. Aus der methylalkoholischen Lösung schied sich nach 12-stündigem Stehen das Oxim in schönen, weißen Blättchen aus. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmp. 215—216°. Die Blättchen enthalten 1 Mol. Methylalkohol.

0.1335 g Sbst.: 0.3239 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N + CH₃.OH. Ber. C 65.9, H 5.5.

Gef. » 66.2, » 5.3.

Nach dem Trocknen bei 120°: 0.1151 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 5.9 ccm N (24°, 760 mm).

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2961 f. [1903].

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.8.
Gef. » 70.00, » 4.55, » 5.6.

Benzoat, $C_{14}H_9O_3N(C_7H_5O)_2$, dargestellt mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Krystallisiert aus Holzgeist in farblosen Nadeln. Schmp. 233—234°.

0.1247 g Subst.: 0.3431 g CO_2 , 0.0468 g H_2O .

$C_{14}H_9O_3N(C_7H_5O)_2$. Ber. C 74.8, H 4.3.
Gef. » 75.0, » 4.2.

Oxydiphenyl-phthalid-oxim.

3 g Oxydiphenylphthalid wurden in Kalilauge (5 g KOH in 50 ccm Wasser) gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Die Lösung wurde dann etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die anfangs kaum gelbliche Lösung rotgelb wurde. Nach dem Abkühlen wurde unter Eiskühlung Essigsäure in kleinen Mengen bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben. Es entstand ein gelber Niederschlag vom Aussehen des Phenol-phthalein-oxims. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann auf dem Tonteller, schließlich im Exsiccator getrocknet. Das gelbe Produkt wurde in kochendem Äther gelöst und die gelbe Lösung bis auf ein kleines Volumen verdampft. Nach kurzem Stehen bildeten sich dann farblose, würfelförmliche Krystalle. Durch einmalige Wiederholung der Operation wurde der Körper rein erhalten. Er schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 204—205°. In organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Aus Alkohol schießt er in gelben Krystallen an, welche aber auch bei 205° schmelzen und aus Äther wieder farblose Krystalle geben. Bei der Schmelzpunktsbestimmung wurde beobachtet, daß die farblosen Krystalle allmählich gelb wurden, sich bei etwa 120° plötzlich entfärbten, um bis zum Schmelzen farblos zu bleiben. Das letztere wurde auch bei den gelben Krystallen beobachtet. Auch bei längerem Stehen an der Luft färbten sich die farblosen Krystalle gelb.

0.1413 g Subst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.1236 g Subst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0557 g H_2O . — 0.1075 g Subst.: 3.9 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{20}H_{15}O_3N$. Ber. C 75.7, H 4.8, N 4.4.
Gef. » 75.3, 75.4, » 5.0, 5.0, » 4.1.

Benzoat, $C_{20}H_{13}O_3N(C_7H_5O)_2$, nach Schotten-Baumann dargestellt. Aus Holzgeist wurde es in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 150—151°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1135 g Subst.: 0.3223 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.1202 g Subst.: 0.3398 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.4233 g Subst.: 0.1659 g C_7H_5O .

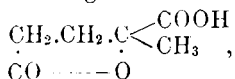
$C_{20}H_{13}O_3N(C_7H_5O)_2$. Ber. C 77.7, H 4.4, C_7H_5O 40.0.
Gef. » 77.5, 77.1, » 4.6, 4.5, » 39.2.

$C_{20}H_{14}O_3N.C_7H_5O$. Ber. C_7H_5O 25.0.

Versuche mit Methyl-glutolactonsäure.

Von Herm. Pfotenhauer¹⁾.

Um zu ermitteln, ob alkalilösliche Lactone mit Hydroxylamin reagieren, wurde schon vor längerer Zeit ein Versuch mit Umbelliferon gemacht, welches sich aber gegen das Reagens in sodaalkalischer Lösung ganz indifferent verhielt²⁾. Da uns daran lag, ein Lacton zu untersuchen, bei dem Umlagerung in eine chinoide Verbindung ausgeschlossen war, so suchten wir nach einem solchen in der aliphatischen Reihe. Die von B. Tollens, K. Kreckeler und J. Block³⁾ aus Lävulinsäure dargestellte Methyl-glutolactonsäure,



erschien uns als ein für unseren Zweck geeignetes Objekt. Wir stellten sie nach den Angaben ihrer Entdecker dar und ließen Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen darauf einwirken, ohne zu einem Oxim zu gelangen.

Auch Hydrazone ließen sich nicht darstellen. Phenylhydrazin und Bromphenylhydrazin wirkten nicht ein. Durch Erhitzen mit unsymmetrischem Methylphenylhydrazin wurde eine krystallinische Substanz erhalten, welche sich aber bei näherer Untersuchung als das Ammoniumsalz der Methylglutolactonsäure erwies. Es war in Wasser leicht löslich und entwickelte beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak.

0.3016 g Subst. (bei 80° getrocknet): 0.4931 g CO₂, 0.1845 g H₂O. — 0.1110 g Subst.: 8.5 ccm N (20°, 760 mm).

C₆H₇O₄.NH₄.. Ber. C 44.7, H 6.9, N 8.7.

Gef. » 44.6, » 6.8, » 8.55.

Bei 110° zerfällt das Salz vollständig in Methylglutolactonsäure und Ammoniak.

Bei dem Versuche der Hydrazondarstellung hatte sich also das Methylphenylhydrazin zersetzt unter Abspaltung von Ammoniak, welches sich dann mit der Säure zu dem Ammoniumsalze verband.

Da wir die Methylglutolactonsäure einmal in Händen hatten, studierten wir noch einige ihrer Umsetzungen.

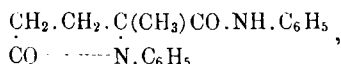
Anilid. 1 g der Lactonsäure wurde mit 5 g Anilin und 2 g salzsaurem Anilin 6 Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Salzsäure ausgekocht und der unlösliche,

¹⁾ Aus dessen Dissertation, Braunschweig 1906.

²⁾ Dagegen gelang es F. Tiemann und Fr. Aldringer, im Thiocumarin und verwandten Verbindungen, den Schwefel mittels Hydroxylamin durch die Oximidogruppe zu ersetzen (diese Berichte **19**, 1661 [1886]; **24**, 3459 [1891]).

³⁾ Ann. d. Chem. **238**, 287 [1886].

braune Rückstand bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden farblose, in Alkali unlösliche Nadeln vom Schmp. 205—206° erhalten. Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers zeigte, daß sich ein Dianilid,

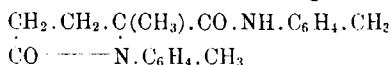


gebildet hatte.

0.1300 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1208 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 73.5, H 6.1, N 9.5.
Gef. » 74.5, 73.9, » 5.7, 5.9, » 9.5, 9.75.

p-Toluid. Dargestellt wie das Anilid. Der resultierende, in Wasser, Säure und Alkali unlösliche Körper wurde aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 198—199°. Die Zusammensetzung war die eines Ditoluids,



0.1506 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4124 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 765 mm). — 0.1566 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 759 mm).

C₂₀H₂₂O₂N₂. Ber. C 74.5, H 6.8, N 8.7.
Gef. » 74.7, » 6.9, » 8.9, 8.75.

Es wurde dann versucht, ein entsprechendes β -Dinaphthalid zu erhalten. 1 g der Säure wurde mit 2 g β -Naphthylamin 2 Stunden im Ölbade auf 100° erhitzt und das Reaktionsprodukt behandelt wie in den vorigen Fällen. So wurde eine farblose, krystallinische Substanz erhalten, welche sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löste und bei 169—170° schmolz. Die Analysen zeigten aber, daß kein Naphthalid vorlag, sondern β -Dinaphthylamin, (C₁₅H₇)₂NH, womit auch die Eigenschaften des Körpers übereinstimmten.

0.1862 g Sbst.: 0.6112 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 0.3782 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 4.6 ccm N (20, 765 mm).

C₂₀H₁₅N. Ber. C 89.2, H 5.6, N 5.2.
Gef. » 89.5, 89.8, » 5.4, 5.8, » 5.4.

Die Säure hatte also auf das β -Naphthylamin nur Ammoniak-abspaltend gewirkt.

In gleicher Weise wurde mittels α -Naphthylamin nur α -Dinaphthylamin erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmolz es bei 111°.

0.141 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 751 mm).

C₂₀H₁₅N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Mit den 3 Nitranilinen sowie mit *m*-Toluyldiamin wurden keine Kondensationsprodukte erhalten.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.