

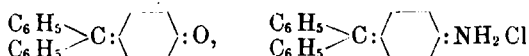
Quarz gefüllt war, wurden in einem Versuch 10.9 ccm, in einem zweiten 22.1 cm Wasserstoff erhalten. Dabei hatte sich Schwefel abgeschieden. Die Menge des angewandten Schwefelwasserstoffs war nicht gemessen worden; es ließ sich aber doch erkennen, daß der Zersetzungsgrad auch bei der Einwirkung des Katalysators nicht sehr hoch war.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

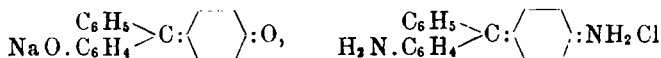
254. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Phthalein-Gruppe.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Die längst bekannte Tatsache, daß von den hydroxylierten und amidierten Triphenylmethanen nur diejenigen bei der Oxydation wirkliche Farbstoffe liefern, welche mindestens in zwei Benzolkernen je eine Hydroxyl- oder Aminogruppe in *para*-Stellung zum Methan-kohlenstoff enthalten, ist von Adolf Baeyer in seinen umfangreichen Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols scharf betont worden. Er wies darauf hin, daß Fuchson und Fuchsonimoniumchlorid,



nur orange gefärbt sind und nicht zu den eigentlichen Anilinfarbstoffen gerechnet werden können. Ihre Spektren haben nichts Charakteristisches, während z. B. Benzaurinnatrium und das Döbnersche Violett,



einen schmalen, nach beiden Seiten scharf begrenzten Balken zwischen Gelb und Grün zeigen¹⁾.

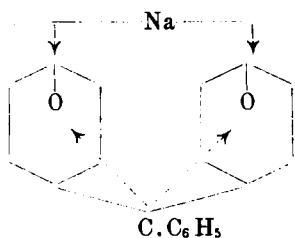
Dieser Sachverhalt wurde im allgemeinen so aufgefaßt, daß die chinoide Struktur des Moleküls allein nur eine verhältnismäßig schwache, meist gelbe Färbung bedingt — wie bei Anthrachinon, Acridin usw. — und daß erst durch Hinzutritt einer oder mehrerer auxochromer Amino- oder Hydroxylgruppen eine beträchtliche Vertiefung der Farbe herbeigeführt wird²⁾.

Gegenüber dieser rein empirischen Zusammenfassung der Tatsachen hat Baeyer versucht, für die auffallende Erscheinung eine mechanische Erklärung zu geben³⁾. Bekanntlich hat Hartley den

¹⁾ A. 354, 152 [1907]. ²⁾ Vergl. F. Kehrman, B. 41, 2340 [1908].

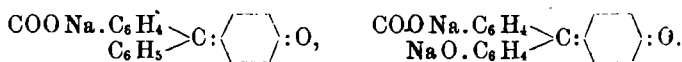
³⁾ a. a. O. 163.

Nachweis geführt, daß das Benzol eine starke Absorption im Ultraviolett zeigt und daran die Folgerung geknüpft, daß alle Benzolderivate im streng physikalischen Sinn gefärbt seien; die Rolle der Chromophore bestehe aber in einer Verlangsamung der in den Kohlenwasserstoffen schon vorhandenen Schwingungen, wodurch die Absorption aus dem ultravioletten in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird. Baeyer schließt sich dieser Auffassung an, erweitert sie aber dahin, »daß in dem gefärbten Molekül infolge seiner besonderen Struktur eine rhythmische Bewegung eintritt, welche Ätherschwingungen von einer ganz bestimmten Wellenlänge und somit ein charakteristisches Spektrum hervorruft«. — Diese rhythmische Bewegung würde zur Folge haben, daß von den zwei substituierten Benzolkernen abwechselnd der eine und der andere chinoid wird, wobei ein Natrium- oder ein Chlorion hin- und herpendeln, was »nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie nicht die geringsten Schwierigkeiten macht«. Diese Schwingungen sind aber nur möglich, wenn außer der chinoiden noch eine auxochrome Atomgruppe im Molekül vorhanden ist:



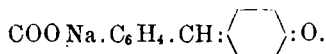
Es schien uns denkbar, zwischen der ursprünglichen Hartleyschen und der von Baeyer modifizierten Annahme auf spektroskopischem Wege eine Entscheidung zu treffen oder wenigstens einen Beitrag hierfür zu gewinnen. Nach Hartley sollten Fuchsonimoniumchlorid und das Döbnersche Violett Spektren von gleichem Charakter zeigen, — nur sollte die charakteristische Absorption des letzteren im sichtbaren Teil des Spektrums liegen, die des ersteren im Ultraviolett. Nach Baeyers Auffassung dagegen müßten die Spektren nicht nur ihrer Lage, sondern ihrem ganzen Charakter nach verschieden sein.

Genau ebenso liegen die Verhältnisse bei den Alkalisalzen des Phenolphthaleins und des *p*-Oxydiphenylphthalids. Beide lassen sich chinoid formulieren:



Beide Körper sind in freiem Zustand farblos; aber während sich Phenolphthalein in Alkali mit der bekannten tiefroten Farbe löst, ist die alkalische Lösung des *p*-Oxydiphenylphthalids rotgellb gefärbt.

Ähnlich wie das Oxydiphenylphthalid verhält sich das *p*-Oxyphenylphthalid. Sein Alkalisalz kann chinoid formuliert werden:



Aber eine intramolekulare Schwingung ist hier ebenso wenig möglich wie beim Oxydiphenylphthalid. Die farblose Verbindung löst sich in Alkali ohne Farbe.

Die Absorptionsspektren der Phthaleinsalze sind bisher nur im sichtbaren Bereich untersucht worden¹⁾. Wir haben die früheren Beobachtungen auf den ultravioletten Bezirk ausgedehnt und Oxyphenylphthalid und Oxydiphenylphthalid in den Kreis der Untersuchung hineingezogen. Hierzu benutzten wir einen großen Quarzspektrographen von Adam Hilger in London, welcher mittels einer Quarz-Quecksilber-Bogenlampe geeicht wurde. Als Lichtquelle diente eine Kohlenbogenlampe von besonderer Konstruktion, worüber Näheres weiter unten. — Die neutralen Alkalisalzlösungen der Phthaleine wurden in einen planparallelen Quarztrog gefüllt und dieser zwischen die Lichtquelle und den Spalt des Spektrographen gebracht. Die photographische Aufnahme der Spektren geschah mittels panchromatischer Platten. — Mit dieser Vorrichtung wurden die Absorptionsspektren für verschiedene Verdünnungsgrade aufgenommen und die Ergebnisse ebenso wie die früheren Beobachtungen graphisch dargestellt.

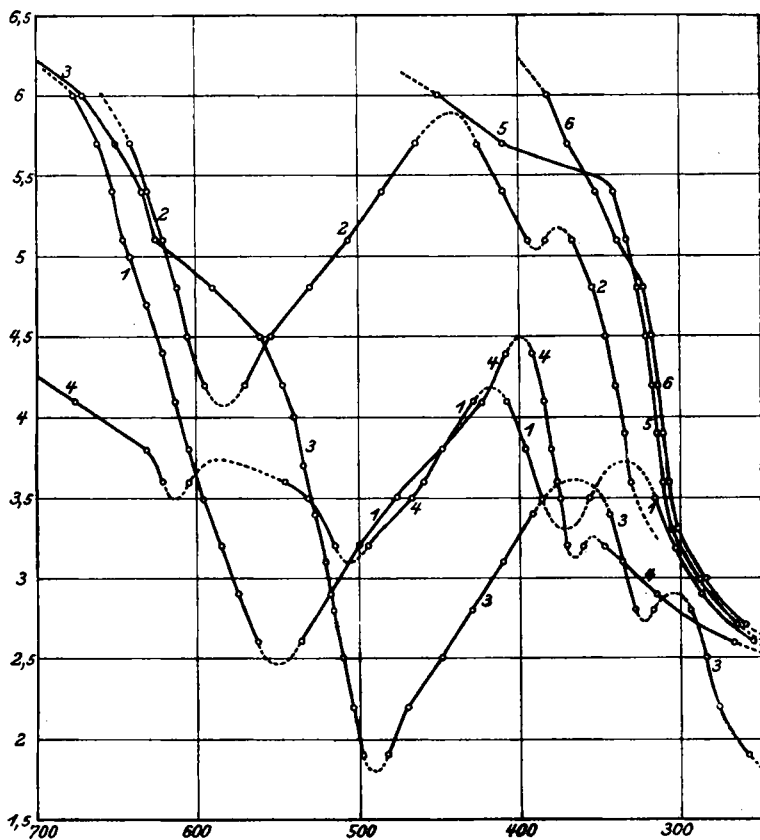
So wurden für Phenolphthalein, Tetrabrom-phenolphthalein, Fluorescein und Hydrochinonphthalein Kurven erhalten, welche im sichtbaren Spektrum wesentlich ebenso verlaufen wie die früheren. Sie setzen sich aber weit in das Ultraviolett fort und haben hier sämtlich noch 3 Wendepunkte.

Ganz anderer Art sind die Spektren des Oxyphenylphthalids und Oxydiphenylphthalids. Ersteres läßt im sichtbaren Teil gar keine Absorption erkennen, im Ultraviolett dagegen zeigt es eine abwärts gerichtete Kurve ohne jeden Wendepunkt. Die Kurve des Oxydiphenylphthalids verläuft größtenteils nahezu parallel und dicht neben der des vorigen; bei etwa 340 μ macht sie aber eine ziemlich plötzliche Wendung ins Violett, entsprechend der rotgelben Farbe der konzentrierteren Lösungen.

Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid verhalten sich also spektrographisch wesentlich anders wie die eigentlichen Phthaleine, worin man wohl eine Stütze für die Auffassung Baeyers erblicken kann. Zugleich wird dadurch die Funktion der »auxochromen Gruppen« in

¹⁾ R. Meyer und K. Marx, B. 41, 2446 [1908].

ein neues Licht gerückt. Sie würden nicht wie die Chromophore nur farbvertiefend oder bathochrom wirken, sondern der Verbindung einen ganz anderen optischen Charakter erteilen.



- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1 = Phenolphthalein. | 2 = Tetrabrom-phenolphthalein. |
| 3 = Fluorescein. | 4 = Hydrochinonphthalein. |
| 5 = Monooxydiphenylphthalid. | 6 = Monooxyphenylphthalid. |

Der Verlauf der Kurven schließt freilich eine andere Deutung einstweilen nicht aus. Man könnte sich denken, daß die Kurven des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids den Anfangsstücken der Phthaleinkurven im sichtbaren Spektrum entsprechen, also z. B. der Phenolphthalein-Kurve von 640—563 $\mu\mu$, und daß sie sich im Ultraviolett über 240 $\mu\mu$ hinaus fortsetzen. Hier aber wird die Absorption des Quarzes so stark, daß eine Beobachtung über diese Grenze hinaus nicht mehr möglich ist.

Schon aus diesem Grunde ist es nötig, die Untersuchung weiter auszudehnen. Es sollen zunächst die ähnlich konstituierten Triphenylmethan-Derivate, wie Fuchson, Fuchsonimoniumsalz usw. spektrographisch bearbeitet werden. Aber es lassen sich nicht alle Farbstoffe und Chromogene auf dasselbe Schema beziehen, so z. B. Anthrachinon und Alizarin usw. Wir hoffen daher, bald über weitere Ergebnisse berichten zu können.

Die große Verschiedenheit in der Farbe der chinoiden Äther und der Salze des Phenolphthaleins, auf welche wir schon früher hingewiesen haben¹⁾, ist offenbar auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie die hier besprochenen Verhältnisse.

Die Spektralkurve des Hydrochinonphthalein-natriums zeigt — wie schon das frühere Diagramm erkennen ließ — im sichtbaren Teil des Spektrums eine kleine Abweichung von denen der übrigen Phthaleinsalze in Gestalt eines Knicks zwischen 620—546 $\mu\mu$. Ob dies mit der besonderen Konstitution des Hydrochinonphthaleins zusammenhängt, welche dazu nötig ist, seinen Alkalisalzen entweder eine meta-chinoide Konstitution zuzuschreiben, oder sie orthochinoid aufzufassen, unter Annahme vierwertigen Pyronsauerstoffs, mag dahingestellt bleiben.

Experimentelles.

Als Lichtquelle für die spektrographischen Aufnahmen diente, wie bereits erwähnt, eine Bogenlampe. Die negative Kohle war auf einem Brett vertikal befestigt; die positive horizontal auf einem Schlitten. Da der Flammenbogen so nach oben schlug und oft abriß, so wurde zu beiden Seiten des Bogens durch magnetische Spulen ein magnetisches Feld erzeugt, wodurch der Bogen nach unten gedrückt wurde und dann konstant blieb. Die eigentliche Lichtquelle war nun nicht der Flammenbogen, sondern der weißglühende Punkt der positiven Kohle²⁾. Dieser lieferte ein kontinuierliches Spektrum bis zur Wellenlänge 220 $\mu\mu$. Zur Aufnahme der Lösungen diente ein planparalleler Quarztrog von 10 mm Schichtdicke. Die Lichtquelle wurde in einem Abstand von 12 cm von dem Spalt aufgestellt. Für die zur Orientierung gemachten Aufnahmen des Kohlenspektrums wurde der Spalt vor der strahlenden Wärme durch den mit Wasser gefüllten Quarztrog geschützt. Die Belichtungsdauer wurde der Konzentration, bezw. dem Absorptionsvermögen der Lösung angepaßt; sie schwankte zwischen 5—20 Sekunden. Zur Orientierung wurde oben und unten auf jeder Platte das Spektrum der Quecksilber-Bogenlampe

¹⁾ B. 41, 2452 [1908]; 42, 2831 [1909].

²⁾ Versuche mit einem Eisen-Lichtbogen fielen unbefriedigend aus.

aufgenommen. Die Wellenlängen desselben wurden Kaisers Handbuch der Spektroskopie entnommen.

Bei Phenolphthalein, Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid wurden die Aufnahmen zunächst mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Lösung begonnen, welche dann nach wachsenden Potenzen von 2 verdünnt wurde; also 1:10 (= $\frac{1}{10}$ -n); 1:20; 1:40 usw. Bei Tetrabrom-phenolphthalein mußte man konzentriertere Lösungen verwenden, beginnend mit 1:2. Die Hydrochinonphthaleinlösungen 1:10 und 1:20 ließen noch kein Licht durchgehen, so daß ein Spektrum erst bei der Verdünnung 1:40 aufgenommen werden konnte; beim Fluorescein begann die Aufnahme mit der Verdünnung 1:100.

Im Laufe der Arbeit ergab sich aber die Notwendigkeit, bei einigen der untersuchten Körper die Beobachtungen auf noch größere Konzentrationen auszudehnen. Hierzu veranlaßten uns besonders die am Oxydiphenylphthalid gemachten Erfahrungen. Bei diesem begannen die Aufnahmen mit der Verdünnung 1:1 und schritten dann regelmäßig fort auf 1:2, 1:4 usw. bis 1:2048; ebenso beim Oxyphenylphthalid. Beim Fluorescein wurde die erste Beobachtungsreihe durch eine weitere ergänzt, beginnend mit einer 2-n. Lösung 2:1; dann weiter 1:1; 1:2 usw. bis 1:64; beim Phenolphthalein von 1:1 bis 1:16.

Für die Konstruktion der Kurven wurden ebenso wie früher, statt der Verdünnungen, die Konzentrationen zugrunde gelegt, multipliziert mit 10^6 ; für $\frac{1}{10}$ -n. also 1 000 000 usw. Als Ordinaten wurden die Logarithmen der mit 10^6 multiplizierten Konzentrationen eingetragen; als Abszissen die Grenzen der Absorptionsstreifen in Wellenlängen $\mu\mu$.

Phenolphthalein.

| Verdünnung | Konzentration $\times 10^6$ | log. | Absorption $\mu\mu$ |
|------------|--------------------------------|------|-------------------------------------|
| 1: 1 | 1 000 000 | 6.0 | ... 675 |
| 1: 2 | 500 000 | 5.7 | ... 660 |
| 1: 4 | 250 000 | 5.4 | ... 652 |
| 1: 8 | 125 000 | 5.1 | ... 645 |
| 1: 10 | 100 000 | 5.0 | ... 640 |
| 1: 16 | 62 500 | 4.8 | ... 635 |
| 1: 20 | 50 000 | 4.7 | ... 630 |
| 1: 40 | 25 000 | 4.4 | ... 620 |
| 1: 80 | 12 500 | 4.1 | ... 612 — 428 ... 407 |
| 1: 160 | 6 250 | 3.8 | ... 604 — 449 ... 396 |
| 1: 320 | 3 125 | 3.5 | ... 595 — 476 ... 386 — 356 ... 315 |
| 1: 640 | 1 562 | 3.2 | ... 585 — 500 ... 302 |
| 1: 1280 | 781 | 2.9 | ... 575 — 518 ... 287 |
| 1: 2560 | 391 | 2.6 | ... 563 — 536 ... 255 |

In der vorstehenden Tabelle bedeuten die ausgezogenen Linien die Absorptionsstreifen; die punktierten die Bezirke des durchgelassenen Lichtes.

Wie diesen Zahlen zu entnehmen, lassen die konzentrierteren Lösungen des Phenolphthaleins 1:1 bis 1:40 nur etwas rotes Licht durch; sie geben einen einseitig begrenzten Absorptionsstreifen, der sich bis über die Grenzen der Beobachtung ins Ultraviolett hinein erstreckt. Bei größerer Verdünnung 1:80 wird auch etwas violettes Licht hindurchgelassen, von 428—407 $\mu\mu$, und neben dem ersten, jetzt zweiseitig begrenzten Absorptionsstreifen tritt ein zweiter, einseitiger im Ultraviolett auf. Bei der Verdünnung 1:320 wird auch dieser zweite Streifen zweiseitig begrenzt, von 386—356 $\mu\mu$, und es zeigt sich dann ein dritter, einseitiger Streifen von 315 $\mu\mu$ ab. Schreitet aber die Verdünnung noch weiter vor, so verschwindet das zweite Band wieder.

Tetrabrom-phenolphthalein.

| Verdünnung | Konzentration $\times 10^6$ | Log. | Absorption $\mu\mu$ |
|------------|--------------------------------|------|---------------------------------------|
| 1: 2 | 500 000 | 5.7 | ... 640 — 464 ... 426 — |
| 1: 4 | 250 000 | 5.4 | ... 630 — 485 ... 410 — |
| 1: 8 | 125 000 | 5.1 | ... 620 — 507 ... 395 — 384 ... 367 — |
| 1: 16 | 62 500 | 4.8 | ... 612 — 530 354 — |
| 1: 32 | 31 250 | 4.5 | ... 605 — 555 346 — |
| 1: 64 | 15 625 | 4.2 | ... 595 — 570 340 — |
| 1: 128 | 7 812 | 3.9 | 335 — |
| 1: 256 | 3 906 | 3.6 | 330 — |

Der Charakter dieses Spektrums ist dem des Phenolphthaleins durchaus ähnlich; aber schon die $1/2$ -n. Lösung zeigt den ersten Absorptionsstreifen zweiseitig begrenzt, und auch schon den zweiten, noch einseitig begrenzten Streifen. Von 1:128 ab ist nur noch einseitige Absorption im Ultraviolett nachweisbar.

Das Spektrum des Fluoresceins ist wieder dem des Phenolphthaleins ganz analog:

Fluorescein.

| Verdünnung | Konzentration $\times 10^6$ | Log. | Absorption $\mu\mu$ |
|------------|--------------------------------|------|---------------------------------------|
| 2: 1 | 2 000 000 | 6.3 | ... 710 — |
| 1: 1 | 1 000 000 | 6.0 | ... 670 — |
| 1: 2 | 500 000 | 5.7 | ... 650 — |
| 1: 4 | 250 000 | 5.4 | ... 632 — |
| 1: 8 | 125 000 | 5.1 | ... 625 — |
| 1: 16 | 62 500 | 4.8 | ... 590 — |
| 1: 32 | 31 250 | 4.5 | ... 560 — |
| 1: 64 | 15 625 | 4.2 | ... 547 — |
| 1: 100 | 10 000 | 4.0 | ... 540 — |
| 1: 200 | 5 000 | 3.7 | ... 534 — |
| 1: 400 | 2 500 | 3.4 | ... 527 — 392 ... 344 — |
| 1: 800 | 1 250 | 3.1 | ... 520 — 410 ... 336 — |
| 1: 1 600 | 625 | 2.8 | ... 516 — 430 ... 328 — 317 ... 293 — |
| 1: 3 200 | 312 | 2.5 | ... 510 — 448 284 — |
| 1: 6 400 | 156 | 2.2 | ... 504 — 470 277 — |
| 1: 12 800 | 78 | 1.9 | ... 498 — 482 259 — |

Hydrochinonphthalein.

| Verdünnung | Konzentration $\times 10^6$ | Log. | Absorption $\mu\mu$ | |
|------------|-----------------------------|------|---------------------|-----------------------------------|
| 1: 40 | 25 000 | 4.4 | ... 720 | 408 ... 392 |
| 1: 80 | 12 500 | 4.1 | ... 675 | 423 ... 385 |
| 1: 160 | 6 250 | 3.8 | ... 630 | 448 ... 380 |
| 1: 240 | 4 167 | 3.6 | ... 620 — 605 | 546 — 460 ... 377 |
| 1: 320 | 3 125 | 3.5 | | 531 — 467 ... 375 |
| 1: 640 | 1 562 | 3.2 | | 515 — 495 ... 370 — 360 ... 347 — |
| 1: 960 | 1 042 | 3.0 | | 325 — |
| 1: 1280 | 781 | 2.9 | | 315 — |
| 1: 2560 | 391 | 2.6 | | 267 — |

Wie schon oben bemerkt, weist das Spektrum des Hydrochinonphthalein-Natriums eine kleine Abweichung von den übrigen auf. Um sie näher zu charakterisieren, haben wir zwischen den Verdünnungen 1:160 und 1:320 noch die Lösung 1:240 eingeschaltet. Bis 1:160 entspricht das Spektrum ungefähr den vorstehend beschriebenen; bei 1:240 aber tritt der erwähnte Knick ein. Das Spektrum beginnt bei dieser Verdünnung mit einem schwachen zweiseitig begrenzten Absorptionsstreifen von 620—605 $\mu\mu$; dann geht bis 546 $\mu\mu$ etwas Licht durch, und von 546—460 $\mu\mu$ folgt dann der Hauptstreifen; dann geht wieder Licht durch bis 377 $\mu\mu$, und von hier an wird nichts mehr durchgelassen. Bei der Verdünnung 1:320 wird das Spektrum wieder normal; der Hauptstreifen liegt aber infolge des Knicks jetzt bei 531—467 $\mu\mu$; dann folgt bei 375 $\mu\mu$ der einseitige Streifen.

Bei 1:640 wird auch der zweite Streifen zweiseitig begrenzt, von 370—360 $\mu\mu$, und von 347 $\mu\mu$ beginnt dann wieder die einseitige Absorption. Bei der Verdünnung 1:1280 und 1:2560 blieb nur noch der einseitige Absorptionsstreifen übrig. Um das Verschwinden der zweiseitigen Absorption noch besser zu verfolgen, haben wir schließlich noch eine Lösung 1:960 eingeschaltet, welche aber auch schon einseitige Absorption erkennen ließ.

Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid.

| Verdünnung | Konzentration $\times 10^6$ | Log. | Absorption $\mu\mu$ | |
|------------|-----------------------------|------|---------------------|---------------------|
| | | | Oxyphenylphthalid | Oxydiphenylphthalid |
| 1: 1 | 1 000 000 | 6.0 | 382 | 450 |
| 1: 2 | 500 000 | 5.7 | 370 | 410 |
| 1: 4 | 250 000 | 5.4 | 352 | 341 |
| 1: 8 | 125 000 | 5.1 | 339 | 334 |
| 1: 16 | 62 500 | 4.8 | 324 | 326 |
| 1: 32 | 31 250 | 4.5 | 318 | 321 |
| 1: 64 | 15 625 | 4.2 | 314 | 317 |
| 1: 128 | 7 812 | 3.9 | 311 | 314 |
| 1: 256 | 3 906 | 3.6 | 307 | 311 |
| 1: 512 | 1 953 | 3.3 | 302 | 305 |
| 1: 1024 | 976 | 3.0 | 285 | 287 |
| 1: 2048 | 488 | 2.7 | 260 | 267 |

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung haben wir auch einige, bisher unbekannte Derivate des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids dargestellt.

Oxyphenylphthalid.

Benzoat, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$
 $\text{CO} - \text{O}$. Dargestellt nach Schotten-Bau-

mann; krystallisiert aus Eisessig in farblosen, rechtwinkligen Tafeln. Schmp. 188°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe; wird von Natronlauge schon in der Kälte leicht verseift, was bei der Darstellung zu beachten ist.

0.1620 g Sbst.: 0.4512 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.1740 g Sbst.: 0.4896 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 76.34, H 4.27.
 Gef. » 75.96, 76.74, » 4.52, 4.39.

Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{CO} - \text{O}$. 4 g Oxyphenylphthalid, 6 g Jod-

äthyl und 1 g Kalium in 30 ccm Alkohol gelöst und 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, usw. In den üblichen Lösungsmitteln, außer Wasser leicht löslich. Aus Alkohol oder Eisessig schießt der Äther auf Zusatz von etwas Wasser in rhombischen Tafeln an. Schmp. 116°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0.1677 g Sbst.: 0.4636 g CO_2 , 0.0877 g H_2O . — 0.1741 g Sbst.: 0.4806 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.17, H 5.55.
 Gef. » 75.39, 75.28, » 5.85, 5.85.

Benzyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$
 $\text{CO} - \text{O}$. 4 g Oxyphenylphthalid, 3 g

Ätznatron, 10 g Benzylchlorid in 30 ccm Alkohol gelöst und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt usw. Der Äther wurde aus Eisessig in prismatischen Nadeln erhalten. Schmp. 180°. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

0.1776 g Sbst.: 0.5228 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 0.5184 g CO_2 , 0.0849 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 79.71, H 5.11.
 Gef. » 80.28, 79.70, » 5.29, 5.35.

Anilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$
 $\text{CO} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 5 g Oxyphenylphthalid, 20 g Anilin und

10 g salzsaures Anilin wurden etwa 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das rohe Anilid wurde zuerst in viel Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, dann heiß in Eisessig gelöst, mit kaltem Wasser versetzt bis zur beginnenden Trübung und aufgeköcht. Beim Erkalten schied sich dann das Anilid in farblosen Nadeln ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit ganz schwach gelber Farbe, in konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich. In Alkali

löst es sich farblos, aber nur langsam. Bei 250° fängt es an sich zu bräunen und schmilzt bei 267°.

0.1761 g Sbst.: 0.5133 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 761.2 mm).

C₂₀H₁₅O₂N. Ber. C 79.70, H 5.02, N 4.65.
Gef. » 79.50, » 5.35, » 4.43.

Oxydiphenylphthalid.

Benzoat, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, dargestellt, wie das des Oxyphenylphthalids. Krystallisiert aus Eisessig in dreiseitigen Prismen. Schmp. 139°. In konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich.

0.1844 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 0.5305 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₂₇H₁₈O₄. Ber. C 79.78, H 4.46.
Gef. » 79.87, 79.85, » 4.84, 4.81.

Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde dargestellt wie der

des Oxyphenylphthalids. Er wurde zunächst ölig erhalten und war sehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Dies gelang am besten, indem man ihn heiß in Ligroin löste, der heißen Lösung soviel Ligroin zusetzte, daß er noch in der Kälte gelöst blieb, und nun die Lösung allmählich verdunsten ließ. Nach einigen Tagen wurden so schöne, quadratische Tafeln erhalten. Schmp. 88°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben.

0.1817 g Sbst.: 0.5330 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 0.5193 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

C₂₉H₁₈O₃. Ber. C 79.97, H 5.49.
Gef. » 80.01, 79.75, » 5.96, 5.58.

Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, 5 g Oxydiphenylphthalid

in 15 ccm *n*-Kalilauge gelöst und allmählich 5 g Methylsulfat (das Doppelte der Theorie) zugegeben. Nach halbstündigem Schütteln schied sich der Äther als Öl aus, das auch in der Kälte nicht fest wurde. Bei der Wasserdampfdestillation blieb er aber als feste, weiße Masse zurück. Auch dieser Äther konnte nur schwer krystallisiert werden. Die ersten Krystalle schossen nach längerem Stehen aus der mit etwas Ligroin versetzten ätherischen Lösung an. Darauf wurde er aus Eisessig in rechteckigen Prismen erhalten. Schmp. 86°. In konzentrierter Schwefelsäure rotgelbe Lösung.

0.1778 g Sbst.: 0.5179 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 0.4998 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.71, H 5.10.
Gef. » 79.44, 79.49, » 5.27, 5.16.

Benzyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, 5 g Oxydiphenylphthalid,
 $\text{CO} - \overset{\cdot}{\text{O}}$

10 g Benzylchlorid, 4 g Ätznatron in 35 ccm Alkohol gelöst und 3 Stunden auf kochendem Wasserbad erhitzt. Auch dieser Äther wollte zuerst nicht krystallisieren; erst nach längerem Stehen der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus. Aus Eisessig in rechtwinkligen Prismen. Schmp. 109°. In konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich.

0.1932 g Sbst.: 0.5830 g CO_2 , 0.0902 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 82.62, H 5.12.

Gef. » 82.30, » 5.22.

Anilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, dargestellt wie das Anilid des Oxy-
 $\text{CO} - \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

phenylphthalids. Krystallisiert aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln. Schmp. 276°. In Alkali langsam löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit intensiv gelber Farbe.

0.1939 g Sbst.: 0.5869 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 5.73 ccm N (20°, 761.4 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 82.72, H 5.07, N 3.72.

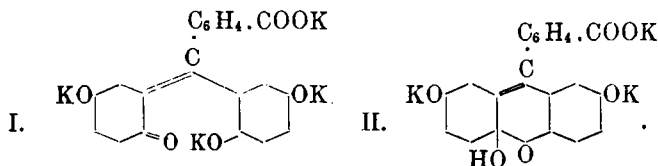
Gef. » 82.55, » 5.46, » 3.48.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

255. Richard Meyer und Ferd. Posner: Die Zusammensetzung der Phthaleinsalze.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols hat Adolf Baeyer¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die violetten Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins unter Sprengung des Pyronringes entstehen; er erteilt ihnen infolgedessen die Formel I. F. Kehrman²⁾ hält dagegen die Chinolformel II für wahrscheinlicher.



Nach I wäre das Hydrochinonphthalein in den violetten Alkalisalzen 4-basisch, nach II wäre es 3-basisch.

¹⁾ A. 372, 133 [1910]. ²⁾ ib. 387.