

# Studien über die Phtaleïne

I. Abhandlung

von

**J. Herzig** und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1896.)

Vor einiger Zeit<sup>1</sup> haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Alkyliren des Phenolphtaleïns nur den Lacton-äther erhält, was gegen die übliche, von Friedländer zuerst aufgestellte chinoide Formel des Natriumsalzes zu sprechen scheine. Wir konnten weiterhin aus Friedländer's<sup>2</sup> eigener Arbeit Argumente gegen die von ihm aufgestellte Formel des Oxims erbringen. Endlich haben wir erklärt, dass Friedländer selbst seine Interpretation der Oximbildung jetzt nicht mehr als ganz zutreffend betrachtet.

Seither war unser Streben dahin gerichtet die Constitution der Alkalisalze, sowie ganz besonders die des Oxims des Phenolphtaleïns durch exacte einwurfsfreie Versuche sicherzustellen. Diese Studien gestalten sich aber sehr mühevoll und complicirt, so dass wir nicht einmal jetzt das Ende derselben vorausssehen können.

Unterdessen häuft sich das experimentelle Material und ausserdem wird der Kreis der Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigen, ein immer grösserer. Wir haben uns daher entschlossen, schon jetzt die bisher gemachten Versuche zu publiciren, indem wir uns die theoretische Verwerthung der-

---

<sup>1</sup> B. 28, 3258.

<sup>2</sup> B. 26, 172.

selben für den Zeitpunkt vorbehalten, in welchem wir ein klares abgerundetes Bild über die Constitution der Phtaleinsalze und des Oxims werden liefern können.

Es soll nun die Beschreibung des Dimethyläthers folgen.

### Dimethylphenolphtalein.

Dasselbe wird in der üblichen Weise durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron und Jodmethyl auf Phenolphtalein erhalten.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Substanz in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wässrigem Alkali gewaschen. Der Äther ist in Alkohol nicht leicht löslich und krystallisirt daraus in Form weisser glänzender Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt  $97-99^{\circ}$  C. besitzen.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Productes ergab:

- I.  $0.2200$  g Substanz gaben  $0.6161$  g Kohlensäure und  $0.1022$  g Wasser.  
 II.  $0.2532$  g Substanz gaben  $0.7075$  g Kohlensäure und  $0.1154$  g Wasser.  
 III.  $0.4445$  g Substanz gaben nach Zeisel  $0.6040$  g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C .....	76.37	76.20	—	76.30
H .....	5.16	5.06	—	5.20
CH <sub>3</sub> O .....	—	—	17.92	17.92

Der Dimethyläther ist in verdünnten Alkalien unlöslich. Behandelt man ihn aber mit concentrirtem alkoholischen Kali und destillirt dann den Alkohol ab, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich in Wasser leicht löst. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern der ursprüngliche, in Kali unlösliche Äther wieder aus. Diese Fällung kann auch durch Einleiten von Kohlensäure bewerkstelligt werden. Es sind dies Erscheinungen, wie sie Nietzki, Fischer und Hepp, sowie Haller und Guyot bei ihren Lactonäthern beobachtet haben.

Versuche; den in der alkalischen Lösung vorhandenen Körper zu methylieren oder nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, misslingen; in beiden Fällen wurde wieder das ursprüngliche in Kali unlösliche Product erhalten.

Der Dimethyläther löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rother Farbe auf. Beim Verdünnen fällt der Äther unzersetzt wieder aus. Eine ähnliche Färbung, wenn auch nicht so intensiv, zeigt das Phenolphtalein selbst.

In alkalischer Lösung lässt sich der Äther mit Zinkstaub reduciren. Beim Ansäuern dieser Lösung erhält man eine weisse krystallinische Ausscheidung, welche in Äther aufgenommen wird. Das Solvens hinterlässt nach dem Abdestilliren einen weissen Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt constant bei  $144-146^{\circ}$  liegt. Die Analyse dieser Verbindung lieferte Zahlen, welche mit den für eine Dimethoxytriphenylcarbonsäure gerechneten ganz gut übereinstimmen. Dieser Formel gemäss ist es auch, dass der Körper in verdünntem Alkali sich ganz leicht löst. Ausserdem konnten wir durch weitere Alkylierung den Ester dieser Säure darstellen, welcher in Form eines in Kalilauge unlöslichen Syrups erhalten wurde, der, verseift, wieder die ursprüngliche bei  $144-146^{\circ}$  schmelzende, in Alkali lösliche Verbindung lieferte.

Durch die erwähnten Thatsachen glauben wir den Dimethyläther genügend charakterisirt zu haben und wollen nur noch einen für die theoretische Betrachtung dieser Alkylierung sehr wichtigen Umstand erwähnen.

Durch wiederholtes Hinzufügen von Kali und Jodmethyl haben wir die Reaction so weit getrieben, dass die alkalische Lösung gar keine Färbung mehr zeigte, ohne irgend ein anderes Reactionsproduct beobachten zu können. Das Phenolphtalein war also ganz in Alkylderivate umgewandelt worden, und doch konnte man dabei ein anderes Derivat als den farblosen Lactonäther nicht beobachten. Es ist aber trotzdem nicht ausgeschlossen, dass wir, wenn uns die Natur und die Eigenschaften der chinoiden Äther bekannt wären, geringe Mengen solcher Körper hätten nachweisen können. Irgend welche markante Thatsachen, die auf das Vorhandensein derselben hindeuten würden, waren aber jedenfalls nicht zu constatiren.

Der Dimethyläther ist eigentlich schon von Baeyer<sup>1</sup> beobachtet worden; einer genauen Untersuchung ist er aber nicht unterzogen worden; demzufolge wurde er auch nicht als lactonartig charakterisirt. Gleichzeitig und unabhängig von uns hat Grande<sup>2</sup> diesen Äther dargestellt, ohne irgendwelche theoretische Schlussfolgerungen daraus zu ziehen. Seine Angaben stimmen mit den unserigen so ziemlich überein, bis auf den Schmelzpunkt, den er bei 101—102° fand. In einer weiteren Publication hat Grande<sup>3</sup> auch die Dimethoxytriphenylmethancarbonsäure beschrieben, deren Schmelzpunkt er mit 149—150° angibt.

Unmittelbar nach unserer Publication haben Bistrzycki und Nencki<sup>4</sup> einen Versuch mitgetheilt, der zur Aufklärung der Constitution der Phenolphthaleïnalkalisalze beitragen sollte.

Beim Benzoyliren des Phenolphthaleïns nach Schotten-Baumann erhielten sie nur den lactonartigen Äther, was für die Lactonform der Salze sprechen würde.

Dieser Versuch zeigt, dass der Unterschied, welcher zwischen dem Verlauf des Benzoylirens und Alkylirens beim Fluoresceïn existirt, beim Phenolphthaleïn nicht statt hat. Hier erhält man in beiden Fällen den lactonartigen Äther, während das Fluoresceïn beim Benzoyliren in alkalischer Lösung nach R. und H. Meyer<sup>5</sup> den lactonartigen, beim Alkyliren hingegen nach Fischer und Hepp,<sup>6</sup> sowie Nietzki und Schroeter<sup>7</sup> hauptsächlich den chinoiden Diäther liefert.

---

<sup>1</sup> Ann., 202, 68.

<sup>2</sup> Atti della R. Accad. d. Science di Torino, Vol. XXX.

<sup>3</sup> Gaz. chim. ital., 26, 222.

<sup>4</sup> B. 29, 131.

<sup>5</sup> B. 28, 2963. Da die Autoren von einer schlechten Ausbeute sprechen, so wäre es möglich, dass ein chinoides Nebenproduct übersehen wurde, zumal der Ausgangspunkt der ganzen Arbeit ein anderer war.

<sup>6</sup> B. 27, 2790 und B. 28, 397.

<sup>7</sup> B. 28, 44. Gestützt auf den Ausdruck »in vorwiegender Menge« auf S. 49 und »in bedeutender Menge« auf S. 55 der Abhandlung haben wir in den »Berichten« (28, 3258) behauptet, dass — nach Nietzki und Schroeter — das Hauptproduct beim Fluoresceïn der lactonartige Äther sei. Prof. Nietzki theilt uns gütigst mit, dass dies ein Missverständniss und dass das Hauptproduct beim Äthyliren der chinoiden Diäther sei.

Die Beobachtung von Bistrzycki und Nencki hat übrigens ihr Präcedenz in der Darstellung des lactonartigen Dibenzyläthers aus Phenolphtaleinkalium und Benzylchlorid von Haller und Guyot.<sup>1</sup> Der Dibenzyläther ist fast allgemein als in blauen Blättchen krystallisirend beschrieben, was schon a priori sehr unwahrscheinlich war. In der That krystallisirt der Körper in schönen, weissen, glänzenden Blättchen, welche den Schmelzpunkt 149° besitzen, und das Wörtchen »bleu« in der Arbeit von Haller und Guyot ist ein Druckfehler für »blanc«. Den Fehler haben die Autoren selbst im Band 116, S. 660 der Comptes-rendus corrigirt. Leider ist trotzdem diese störende Angabe in die deutschen Referate und Handbücher übergegangen.

---

Wir müssen noch einige Beobachtungen erwähnen, die sich auf die Fluoresceinäther beziehen.

Wir haben bereits in unserer kurzen Mittheilung bemerkt, dass man beim Verseifen des Acetylproductes des Hydroxyläthers von Nietzki den Hydroxyläther nahezu weiss erhält, dass derselbe aber eine grosse Neigung zur Gelbfärbung zeigt. Die Vermuthung liegt nahe, dass ihm eigentlich die Lactonform zukommt, dass aber diese Form für ihn die labile ist. Wir befinden uns erfreulicherweise in diesem Punkte in voller Übereinstimmung mit Prof. Nietzki, der uns darüber Folgendes mittheilt: »Sie werden diese Erscheinungen in noch viel höherem Maasse wahrnehmen, wenn Sie durch Verseifen des Baeyer'schen Eosindiäthyläthers den Monoäther darstellen. Offenbar kommt dem farblosen Monoäther von Baeyer die Lactonformel zu, er hat aber eine grosse Tendenz, sich roth zu färben. Durch Ätherification mit Alkohol und Salzsäure entsteht aber der chinoide Diäther und dieser bildet sich auch bei der alkalischen Äthylirung.«

Dass auch beim Hydroxyläther des Fluoresceins nur der chinoide Diäther sich bildet, ist schon von Nietzki und Schroeter constatirt worden.

---

<sup>1</sup> Compt. rend., 116, 48.

Durch Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln hofften wir, aus diesem Äther den Lactondiäther darstellen zu können. Dies ist uns trotz aller Mühe nicht gelungen, und ebenso wenig konnten wir den Hydroxyläther rein weiss erhalten.

Jedenfalls bleibt es sehr bemerkenswerth, dass dieser Äther dem Aussehen nach lactonartig, sich sowohl bei alkalischer als auch saurer Äthylirung chinoid verhält und dass er hingegen bei der Bromirung wieder als Lactonäther reagirt, insoferne nämlich, als er kein dem Eosin entsprechendes Product liefert.

Die Natur der chinoiden Körper ist bis jetzt theilweise durch die Verseifung der Alkylgruppe, theilweise durch das Studium der vollkommenen Alkylirung nachgewiesen. Es war von Interesse, einen chinoiden Äther erschöpfend zu acetyliren, weil wir ja wissen, dass so manche Hydroxylgruppe sich durch Acetylirung nachweisen lässt, während sie für die Alkylirung so gut wie nicht existirt. Ausserdem lag ja die Möglichkeit vor, dass der Äther gegen die Alkylirung chinoid, gegen die Acetylirung aber lactonartig reagiren würde. Der Umstand, dass die Carboxylgruppe ätherificirt ist, bietet kein Hinderniss gegen die Umwandlung in einen Lactonäther, da ja der chinoide Carboxylmonoäther des Fluoresceins bei der alkalischen Äthylirung auch kleine Mengen Lactonäther liefert.

Um uns in dieser Richtung Klarheit zu verschaffen, haben wir eben diesen Carboxylmonoäther der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen, wobei wir einen aus Alkohol in intensiv gelben Nadeln krystallisirenden Körper erhalten haben, der bei 189—190° schmilzt.

Die Analyse zeigte, dass der Äther sich auch bei der Acetylirung ganz normal verhält und dass eine Umwandlung in einen Lactonäther nicht stattgefunden hat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)(C_2H_5O)$
C . . . . .	71·52	—	71·64
H . . . . .	4·61	—	4·47
$C_2H_5O$ . . . .	—	11·00	11·19

Was nun das Zurückschliessen von der Natur der Äther auf die der Salze betrifft, so haben wir die verschiedenen Möglichkeiten bereits erwähnt und unsere Ansicht dahin präcisiert, dass bis auf Weiteres für die Annahme der chinoiden Natur der Alkalisalze des Phenolphtaleins gar kein zwingender Grund vorhanden ist. Allerdings ist es uns sehr fraglich geworden, ob und in welchem Umfange man von den Äthern auf die Configuration der Salze überhaupt zurückschliessen darf. Von theoretischen Gesichtspunkten aus ist es ja ganz gut denkbar und sogar wahrscheinlich, dass man bei der Alkylierung eines bestimmten Salzes Äther erhalten kann, die auch anderen Formen des Salzes entsprechen. Praktisch wird von den anderen Arten der Äther so wenig entstehen, dass man sie übersehen wird, und dementsprechend sind auch derlei Fälle so selten beobachtet worden.

Nun liegen ja die beobachteten Thatsachen beim Phenolphtalein insoferne einfach, als man bisher bei allen Gelegenheiten nur Lactonäther erhalten hat. Wenn man aber die Ergebnisse beim Fluorescein berücksichtigt, so könnte man sich trotzdem dazu entschliessen, den Salzen die chinoide Form zuzuschreiben, wenn hiefür ein zwingender Grund angeführt werden könnte. Dies ist aber umso weniger der Fall, als ja jetzt nicht einmal mehr dem sogenannten Oxim die chinoide Structur zuerkannt werden kann.

Das Studium dieser Verhältnisse beim Phenolphtalein ist um so schwieriger, als wir keine krystallisirten Salze desselben kennen und daher über die chemische Individualität der Körper, welche der Ätherificirung unterworfen werden, nichts aussagen können. In der Absicht, womöglich chemisch gut charakterisirte Salze zu ätherificiren, haben wir die Darstellung der Alkalisalze des Tetrajodphenolphtaleins versucht.

Zwar sagen Classen und Löb<sup>1</sup> auf S. 1607: »Sämmtliche Salze (des Tetrajodphenolphtaleins) sind amorph«, allein einige Zeilen weiter heisst es dann, dass »das Natrium- und Kaliumsalz in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen« darstellen.

---

<sup>1</sup> B. 28, 1603.

Leider ist uns die Darstellung dieser krystallisirten Salze nicht gelungen.

Eine Anfrage an Herrn Geheimrath Classen hat uns Herr Privatdocent Dr. Walther Löb dahin beantwortet, dass »diese scheinbar widersprechende Angabe sich auf die Erscheinung bezieht, dass beim langsamen Verdunsten einer genau neutralen Lösung von Tetrajodphenolphtaleïn in Alkali, auf der Oberfläche sich augenscheinlich prismatische Krystalle abscheiden. Dieselben sind aber nicht isolirt worden. Sollten im Fabriksbetrieb dieselben auftreten, so werden sie gesammelt und uns geschickt werden«.

Sollte dies in absehbarer Zeit der Fall sein, so behalten wir uns vor, die Salze genau zu studiren.

Einer der Hauptgründe, welche wir gegen die Friedländer'sche Formel des Oxims angeführt haben, war der, dass das Reductionsproduct desselben in Salzsäure unlöslich ist. Wäre das Oxim nach der Annahme von Friedländer constituirt, so müsste es bei der Reduction ein Amin geben und dieses sich dann weiterhin in Säuren löslich erweisen. Wir haben nun die Reduction wiederholt und können die Angaben von Friedländer vollkommen bestätigen.

Das Reductionsproduct krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 253—257° schmelzen.

Da der Körper bei 100° sich etwas gelblich färbt, haben wir die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz analysirt. Dabei hat es sich gezeigt, dass die vacuumtrockene Verbindung ein Molekül Krystallalkohol enthält.

- I. 0·2252 g Substanz gaben 0·5970 g Kohlensäure und 0·1240 g Wasser.  
 II. 0·3052 g Substanz gaben 9·4  $cm^3$  Stickstoff bei 14·5° C. und 743 mm B.  
 III. 0·2998 g Substanz gaben 10·5  $cm^3$  Stickstoff bei 16·5° C. und 742 mm B.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{20}H_{17}NO_8 + C_2H_5OH$
C .....	72·29	—	—	72·32
H .....	6·11	—	—	6·30
N .....	—	3·53	3·97	3·83

Dass in der That Krystallalkohol vorhanden war, beweist die Methoxylbestimmung, wenn sie auch begreiflicher Weise nicht so gute Zahlen geliefert hat, wie man es sonst erwarten kann.

0·2851 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1560 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_3 + C_2H_5OH$
$C_2H_5O$ ...	10·53	12·30

Das Reductionsproduct ist in Kali löslich und durch Kohlensäure fällbar.

Dieses Derivat, auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, liefert ein Acetylproduct, welches aus Alkohol in weissen compacten Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 205—208° liegt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2180 g Substanz gaben 0·5698 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.
- II. 0·2285 g Substanz gaben 0·5962 g Kohlensäure und 0·10075 g Wasser.
- III. 0·4493 g Substanz gaben 12·8  $cm^3$  Stickstoff bei 19° C. und 746·3 mm B.

In 100 Theilen:

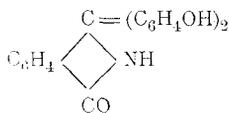
	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3 (C_2H_5O)_2$
	I	II	III	
C .....	71·28	71·15	—	71·47
H .....	5·10	4·89	—	5·21
N .....	—	—	3·2	3·4

Man kann sich leicht überzeugen, dass unsere Analysenresultate ebenso gut auf die Formel  $C_{20}H_{17}NO_3$  als auf die Formel  $C_{20}H_{15}NO_3$  für das Reductionsproduct bezogen werden können. Nicht so gut, aber immerhin noch verwendbar stimmen die von Friedländer gefundenen Werthe mit den für die Formel  $C_{20}H_{15}NO_3$  gerechneten überein. Nach dieser Formel hätte das Reductionsproduct die Zusammensetzung eines Phenolphtaleinimids und das »Oxim« wäre Phenolphtaleinoximid.

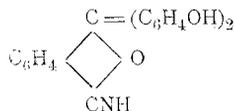
Durch Condensation von Phtalimid mit Phenol haben nun Errera und Gasparini<sup>1</sup> ein Phenolphthaleinimid dargestellt, dessen Schmelzpunkt sie bei 259—262° C. fanden. Das Reductionsproduct des Oxims schmilzt, wie oben bereits erwähnt, bei 253—257° C., und man konnte an eine Identität beider Körper denken, zumal in beiden Fällen das Lösungsmittel als Krystallalkohol, respective Krystallbenzol zurückgehalten wird. Nun wird aber der Schmelzpunkt des Diacetylphenolphthaleinimids von Errera und Gasparini bei 254—256° angegeben, während der Schmelzpunkt unseres Diacetylderivates, wie oben erwähnt, bei 205—208° liegt. Wir haben durch Wiederholen der Versuche Errera's die Richtigkeit der Angaben dieses Autors bestätigen können.

Damit ist die Identität beider Körper ausgeschlossen; die Möglichkeit, dass das Reductionsproduct des »Oxims« ein Phenolphthaleinimid ist, bleibt aber offen.

Errera und Gasparini haben ihrer Reaction die symmetrische Formel des Phtalimids zu Grunde gelegt und geben ihrem Körper die symmetrische Configuration



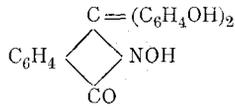
ohne irgendwelchen Grund dafür anzuführen. Diese Formel könnte man mit viel mehr Wahrscheinlichkeit für das Reductionsproduct des »Oxims« annehmen, so dass dann für das Product von Errera die unsymmetrische Structur



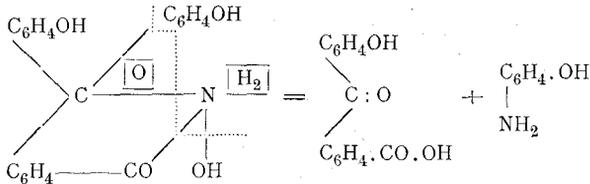
zurückbliebe.

Der aus der symmetrischen Formel des Reductionsproductes abgeleitete Ausdruck

<sup>1</sup> Gaz. chim. ital., 24 [1], 71.



für das »Oxim« hat den Vorzug, uns die von Friedländer beobachtete Zersetzung der Substanz in *p*-Oxy-*o*-Benzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol eleganter zu erklären, als es nach der ursprünglichen Oximformel möglich war:



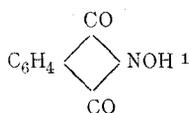
Ebenso einfach gestaltet sich die Erklärung der von Friedländer und Stange studirten Zersetzungen des »Oxims« des Tetrabromphenolphtaleïns, sowie des Orthokresolphtaleïnoxims. In beiden Fällen folgt direct aus der Gleichung die Bildung von Dibrom-*p*-Amidophenol, respective *p*-Amido-*o*-Kresol, so dass wir also gegen die alte Oximformel einen positiven Vortheil zu verzeichnen hätten, da dieselbe diese Zersetzung gar nicht erklären konnte.

Den Körper von Errera betreffend, möchten wir noch bemerken, dass bezüglich seiner Constitution noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen sind, und zwar ganz besonders mit Rücksicht auf den complicirten Mechanismus der Reaction und auf die, wie die Autoren selbst angeben und wir bestätigen können, äusserst schlechte Ausbeute. Bei der endgiltigen Discussion dieser Formel werden jedenfalls die einschlägigen Arbeiten von Liebermann, Allendorf und anderen Autoren zu berücksichtigen sein.

In dieser Richtung sollen sich unsere weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des »Oxims« bewegen.

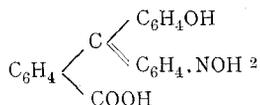
Wir gedenken ausserdem das zuerst von Cohn<sup>1</sup> dargestellte Phtalylhydroxylamin

<sup>1</sup> Ann. Ch. Pharm., 205, S. 295.



mit Phenol zu condensiren, um so vielleicht zum »Oxim« selbst oder zu einem Isomeren desselben zu gelangen.

Ein weiterer Einwand gegen die alte Oximformel lässt sich aus dem Studium der Acetylderivate erheben. Ein Körper von der Configuration



müsste entweder ein Mono- oder ein Diacetylderivat liefern, welche aber jedenfalls in verdünnten Alkalien löslich wären. Nun sagt aber Friedländer selbst, dass die Acetylverbindung alkaliunlöslich ist.

Bei der Wiederholung der Acetylierung hat es sich gezeigt, dass diese Reaction ziemlich complicirt verläuft. Es entstehen dabei mindestens drei Körper, von denen wir zwei bereits rein dargestellt und analysirt haben. Keine dieser Verbindungen ist in Alkalien löslich. Das Studium derselben und ihrer Verseifungsproducte verspricht eine weitere Aufklärung in Bezug auf die Constitution des sogenannten Oxims. Wir haben jetzt eine grössere Menge des letzteren acetylirt und hoffen, in der nächsten Zeit darüber ausführlich berichten zu können.

Fasst man nun die von Friedländer und Stange<sup>3</sup> beobachteten Thatsachen und die von uns in dieser Abhandlung

<sup>1</sup> Die unsymmetrische Structur dieses Körpers halten wir selbstverständlich nicht für ganz ausgeschlossen.

<sup>2</sup> Gegen diese Formel mit einer freien Carboxylgruppe liesse sich übrigens auch der Umstand geltend machen, dass das Oxim aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure gefällt wird.

<sup>3</sup> B. 26, 2260.

erwähnten Versuche zusammen, so kann man schon heute constatiren, dass von allen möglichen Formeln des Oxims die von Friedländer die unwahrscheinlichste geworden ist. Wir besitzen demnach für die Möglichkeit einer chinoiden Bindungsweise beim Phenolphtalein selbst gar keinen exacten Beweis, insofern als kein Derivat bekannt ist, welches zweifellos chinoide Structur besässe.

Für das Fluorescein und die Rhodamine ist die chinoide Natur gewisser Äther durch die schönen Resultate von Nietzki und Schroeter, Bernthsen, Fischer und Hepp nachgewiesen.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, daran zu erinnern, dass auch hier der Beweis bis jetzt nur indirect — durch Verschwinden einer Hydroxyl- und Auftreten einer Carboxylgruppe — und nicht direct — durch Nachweis des Chinon-sauerstoffes — erbracht wurde.