

# Über die Constitution des Phenolphtaleins

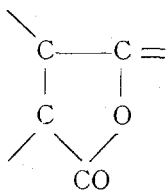
von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1899.)

Im Moleküle des Phenolphtaleins finden sich der Complex der Phtalide



und zwei phenolische Hydroxyle.

In der violetten alkalischen Lösung der Substanz sind diese beiden Hydroxyle noch vorhanden, denn das Phenolphtalein bildet nach der Methode von Schotten-Baumann ein alkaliunlösliches Dibenzoylproduct,<sup>1</sup> einen Dimethylester von gleicher Eigenschaft,<sup>2</sup> welcher auch, ebenso wie der Diäthylester,<sup>3</sup> synthetisch erhalten werden konnte.<sup>4</sup> Desgleichen entsteht in alkalischer Lösung ein unlöslicher Dibenzyläther.<sup>5</sup>

Das ganze Verhalten, sowie die Entstehungsweise dieser Derivate spricht gegen die Möglichkeit der Annahme, dass schon durch Zusatz minimaler Alkalimengen der Lactonring des Phenolphtaleins gesprengt werde.

<sup>1</sup> Bistrzycki und Nencki, B. 29, 131.

<sup>2</sup> J. Herzig und Hans Meyer, B. 28, 3258. — M. 17, 429. — Haller und Guyot, C. r. 120, 296.

<sup>3</sup> Haller und Guyot, a. a. O.

<sup>4</sup> Grande Gaz. 26, I, 222.

<sup>5</sup> Haller und Guyot, C. r. 116, 481.

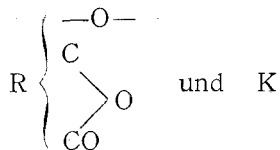
Übrigens wird die Unzulässigkeit einer derartigen Supposition noch durch folgende Betrachtungen erwiesen.

Lactone, welche schon durch die geringsten Kalimengen aufgesprengt werden, müssten sich wohl auch direct titrieren lassen. Ein derartiges Verhalten zeigen aber nicht einmal die Lactone der Fettreihe, geschweige denn die aromatischen Lactone, speciell die Phtalide, welche nach den Messungen von E. Hjelt<sup>1</sup> und Anderen weit schwieriger hydrolysiert werden, als ihre Analoga in der aliphatischen Reihe.

Die Phtaleine mit substituirten (veresterten) Phenolhydroxylen können nun zwar durch Lösen in überschüssigem alkoholischen Kali und Verdünnen mit Wasser u. s. w. in ihre Salze übergeführt werden, aber sowohl beim längeren Stehen in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur,<sup>2</sup> als auch rasch beim Kochen,<sup>3</sup> sowie beim Einleiten von Kohlensäure<sup>4</sup> tritt unter Abscheidung freien Alkalis Lactonisierung ein. Diese an und für sich schon so beständigen Lactonringe müssen durch den Eintritt von Hydroxylgruppen noch resistenter werden, weil hiedurch Ionisierung in anderer Richtung ermöglicht wird.

Denn für die Lactone, als innere Ester, müssen dieselben Betrachtungen Geltung haben, welche Emil Fischer vor Kurzem<sup>5</sup> im Vereine mit Van't Hoff über den Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien angestellt hat.

Ein hydroxylhaltiges Lacton wird in seiner alkalischen Lösung in die Ionen



zerfallen, von denen das erstere elektronegativen, das letztere elektropositiven Charakter besitzt. Es ist dann klar, dass

<sup>1</sup> Ch.-Ztg. 18, 3.

<sup>2</sup> Haller und Guyot, C. r. 116, 481.

<sup>3</sup> Guyot, Bull. 17, 971.

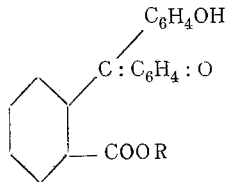
<sup>4</sup> J. Herzig und Hans Meyer, M. 17, 429.

<sup>5</sup> B. 31, 3277.

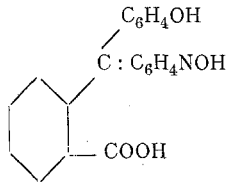
zwischen diesem negativen Rest und dem gleichfalls negativen Hydroxyl zugesetzter Kalilauge eine elektrische Abstossung statthat, welche die chemische Wechselwirkung zu erschweren geeignet ist.

Es hat auch anderseits E. Hjelt schon 1892 gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen  $\gamma$ -Oxysäuren darauf hingewiesen,<sup>1</sup> dass bei diesen Säuren die Lactonbildung viel schneller von statten geht, als bei den einbasischen Oxysäuren: »Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung«.

Man muss aus allen angeführten Gründen auf die chinoide Formel

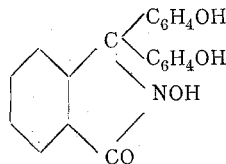


für die Salze des Phenolphthaleins verzichten, und auch dem Friedländer'schen Oxim ist, wie J. Herzig und Hans Meyer schon seinerzeit betonten, eine andere als die Formel



zuzuweisen.

Wir haben damals darauf hingewiesen,<sup>2</sup> dass etwa die Configuration



<sup>1</sup> B. 25, 3174.

<sup>2</sup> M. 17, 439.

dem Verhalten dieses Oxims (Fällbarkeit aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure, Unlöslichkeit des Reductionsproductes in Salzsäure, Spaltung des Oxims in *p*-Amidophenol und *o*-Oxybenzoylbenzoësäure u. s. f.) genügend Rechnung tragen würde, ohne uns indess auf eine endgiltige Formulirung dieser Frage einzulassen.

Wenn wir zu einer Erklärung der merkwürdigen violetten Färbung der Phenolphthaleïnsalze gelangen wollen, so müssen wir uns der beiden mit Sicherheit ermittelten Thesen bewusst bleiben:

1. Dass das Phtaleïn auch in alkalischer Lösung die beiden Phenolhydroxyle intact besitzt, und dass

2. in der violetten Lösung die Lactongruppe sicher nicht in Carboxyl übergegangen ist. Ausserdem muss sich eine Formel für das Friedländer'sche Oxim und für die bromirten Äther von Nietzki und Burckhardt<sup>1</sup> finden lassen, welche unter Verzichtleistung auf die chinoide Configuration allen Reactionen dieser Derivate Rechnung zu tragen im Stande ist.

Die nachfolgenden Betrachtungen und Untersuchungen dürften, wie ich hoffe, zur Lösung dieses Problems beitragen.

Welche Umstände bedingen die violette Färbung der Phtaleïnsalze?

Die Lactongruppe allein kann nicht chromophor wirken, denn weder das Phtalid, Mekonin, noch irgend ein Phtaleïn mit substituirten Hydroxylen gibt andere als farblose alkalische Lösungen.

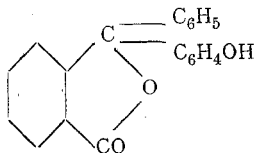
Aber auch Phenolhydroxyl allein gibt unter dem Einflusse von Alkalien, selbst bei Abwesenheit von Wasser,<sup>2</sup> zu keinerlei Färbung Anlass.

Dagegen genügt schon die Combination von einem Hydroxyl mit der Lactongruppe für die Violett-färbung, wenn nur die Valenzen des Methankohlenstoffs an C-Atome geknüpft sind, wie im Monoxydiphenylphtalid<sup>3</sup>

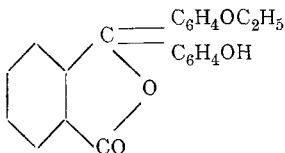
<sup>1</sup> B. 30, 175.

<sup>2</sup> Kunz-Krause, Arch. 236, 542.

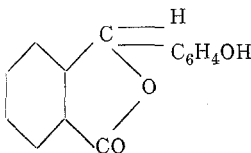
<sup>3</sup> v. Pechmann, B. 13, 1608.



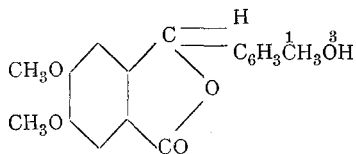
oder im Monoäthylphenolphthalein:<sup>1</sup>



Substanzen hingegen wie Oxyphenylphthalid:<sup>2</sup>

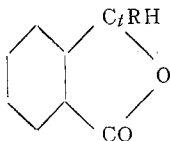


oder Metakresylmekonin:<sup>2</sup>



lösen sich in Alkalien ohne Färbung auf.<sup>3</sup>

Wir können daher mit Bestimmtheit behaupten, dass zum Zustandekommen der violetten alkalischen Lösungen der Phthaleine das Vorliegen des Complexes



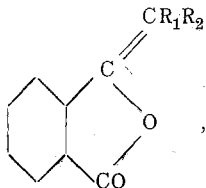
<sup>1</sup> Nourisson, Bull. 1886, 207. — Grande Ann. di Chim. e Farm., XIV, 4, 331.

<sup>2</sup> Bistrzycki und Öhlert, B. 27, 2635.

<sup>3</sup> Merkwürdiger Weise ertheilen die Entdecker dieser Körperklasse den farblosen Salzen ihrer Substanzen chinoider Structur, wo doch die chinoiden Formeln eine Erklärung für gefärbte Lösungen bieten sollen.

erforderlich sei, wenn unter  $C_1$  ein mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenes C-Atom und unter RH ein Radical verstanden wird, welches die Löslichkeit in Kali vermittelt, ohne dass Sprengung des Lactonringes eintritt.

Ausser den Phtaleinen gibt es nun noch eine Gruppe von Substanzen, welche sich diesem Typus unterordnen lassen: es sind dies die ungesättigten Phtalide:



welche, ebenso wie die Phtaleine, rothe bis violette Färbungen mit Alkalien geben. So färben sich mit alkoholischer Lauge:

Benzalptalid . . . . .	tiefdunkelroth, <sup>1</sup>
Äthylidenptalid . . . . .	scharlachroth, <sup>2</sup>
Äthindiphtalid . . . . .	dunkelviolet, <sup>3</sup>
Metaxylalptalid . . . . .	tiefroth, <sup>4</sup>
$\beta$ -Naphthylmethylenptalid . . . . .	intensiv roth, <sup>5</sup>
$\alpha$ -Methylbenzalptalid . . . . .	intensiv roth. <sup>6</sup>

Die Reaction aber, welche beim Lösen dieser Phtalide in alkoholischer Lauge, d. h. ohne Ringsprengung vor sich geht, ist genau studirt und liefert uns auch den Schlüssel für die Constitutionsbestimmung der Phtaleine:

Wie die Phtalide bei der ohne Spaltung des Lactonringes erfolgenden Einwirkung von Alkalien in Diketohydrindenderivate übergehen:<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Natanson, B. 26, 2576.

<sup>2</sup> Idem. B. 26, 2582.

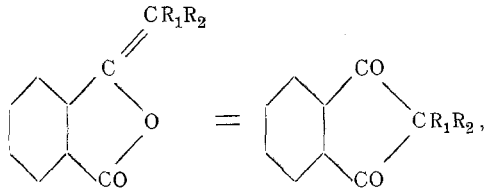
<sup>3</sup> Idem. B. 26, 2582.

<sup>4</sup> Braun, B. 28, 1388.

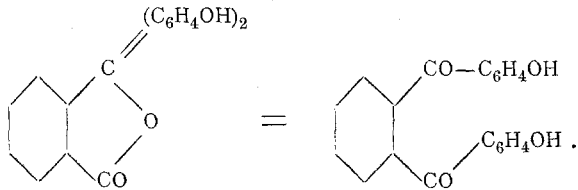
<sup>5</sup> Blank, B. 29, 2375.

<sup>6</sup> Idem. B. 29, 2377.

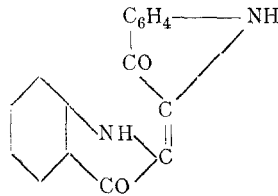
<sup>7</sup> Gabriel und Neumann, B. 26, 952.



ebenso werden die Phtaleine in Phtalphenonderivate übergeführt:

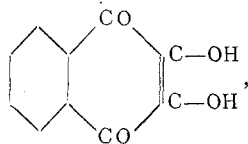


Es erhält so das Phenolphthaleinmolekül die Configuration eines offenen Chinonkernes, eine Atomgruppierung, ähnlich derjenigen, welche Kesselkaul und v. Kostanecki<sup>1</sup> zur Erklärung der Färbeseigenschaften des Indigos:



herangezogen haben.

Dass analog gebaute Systeme Neigung zur Bildung blauer oder violetter Färbungen zeigen, sehen wir auch unter Anderem an dem Beispiele des Isonaphtazarins:



welches sich in Alkalien mit veilchen- bis kornblumenblauer Farbe löst.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> B. 29, 1890

<sup>2</sup> Bamberger und Ritschelt, B. 25, 135.

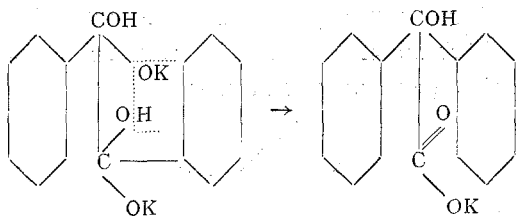
Die zweite grosse Gruppe von Substanzen, welche, wie die Phtalide, respective die aus ihnen hervorgehenden *p*-Diketoverbindungen, bei der Berührung mit Alkalien violette Färbungen liefern, bilden die aromatischen Orthodiketone, welche nach Bamberger<sup>1</sup> alle unter gewissen Versuchsbedingungen die gleiche violettrothe Farbenreaction liefern. — Beispiele hiefür sind:

Benzil,<sup>1</sup>  
 Phenantrenchinon,<sup>1</sup>  
*p*-Tolil,<sup>2</sup>  
 Retenchinon,<sup>3</sup> Dibromretenchinon,<sup>1</sup>  
 Chrysochinon<sup>1</sup> und  
 Benzilcarbonsäure.<sup>4</sup>

Alle diese Substanzen gehen durch weitere Einwirkung von Kali unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Säuren über, z. B. Benzil in Benzilsäure,<sup>5</sup> Anisil in Anisilsäure,<sup>6</sup> Campherchinon in Camphenilolsäure.<sup>7</sup>

Über den Mechanismus dieser Reaction haben Hoogewerf und van Dorp<sup>8</sup> eine Studie veröffentlicht und auch eine grosse Anzahl ähnlicher intramolecularer Umlagerungen nach dem Schema der »Benzilumlagerung« erklärt. Zu den derartigen Reactionen wird man auch den Übergang der symmetrisch configurirten gefärbten Phtaleinlösungen in die farblose, stärker alkalische oder neutrale Lactonform zählen müssen.

Es entspricht also beispielsweise der Übergang von Benzil in Benzilsäure:



<sup>1</sup> B. 18, 865.

<sup>2</sup> B. 22, 381.

<sup>3</sup> Bamberger, B. 17, 455.

<sup>4</sup> Graebe und Jouillard, B. 21, 2003.

<sup>5</sup> Liebermann und Homeyer, B. 12, 1975.

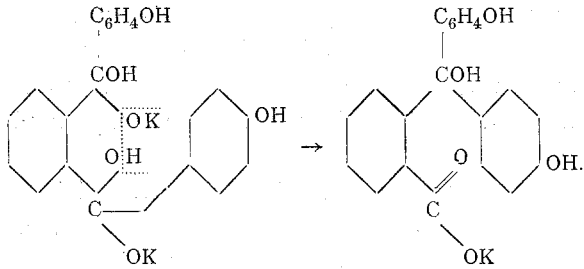
<sup>6</sup> Boesler, B. 14, 327.

<sup>7</sup> Bredt und Jagelki, Richter, II, 345.

<sup>8</sup> Rec. 9, 225.

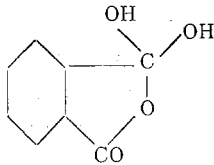


dem Übergange von alkalischer (violetter) Phenolphthaleinlösung in ungefärbte:

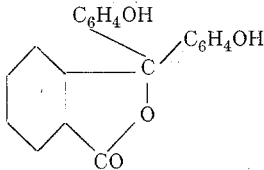


Ob eine Rückverwandlung der Oxysäuren in Orthodiketone durch Einwirkung von Säuren ebenfalls durchführbar sein wird — worauf eine alte Angabe von Jena hindeutet — soll untersucht werden.

Die Phtaleine sind nach dieser Anschauung tautomere Substanzen, die bald als Lactone — in neutraler — bald als Diketone — in alkalischer Lösung — reagieren. Es ist das ja auch gar nicht anders zu erwarten, da die Stammsubstanz der Phtaleine, die Phtalsäure, nach den Untersuchungen von Roser,<sup>1</sup> Anschütz<sup>2</sup> und von Baeyer<sup>3</sup> in neutraler Lösung als Lacton:



wie das Phenolphthalein



und in alkalischer Lösung als Dicarbonsäure reagiert.

<sup>1</sup> B. 15, 2347.

<sup>2</sup> Ann. 239, 172.

<sup>3</sup> Ann. 269, 155.

»Der Umstand, dass die freie Phtalsäure sich . . . (in Bezug auf die Reduction) ganz anders verhält wie das saure phtal-saure Natron, . . . ist höchst bemerkenswerth und lässt es als möglich erscheinen, dass die freie Phtalsäure, wie Anschütz annimmt, ein Anhydridhydrat ist, das aber schon durch Bildung des sauren Salzes in die Form mit zwei Carboxylen übergeht« (v. Baeyer, a. a. O.).

Ebenso aber, wie die Phtalsäure, verhalten sich ferner alle  $\gamma$ -Ketonsäuren, welche in ihrer zweiten Form Acetate zu liefern im Stande sind, wie z. B. die Lävulinsäure,<sup>1</sup> Mucobromsäure,<sup>2</sup> das Oxyphthalid,<sup>3</sup> die Trichlorphenomalsäure,<sup>4</sup> die Acetophenon-carbonsäure,<sup>5</sup> wie die Butyro- und Isovalerophenoncarbon-säure,<sup>6</sup> die Dihydrocornicularsäure,<sup>7</sup> Paratoluylorcinobenzoë-säure<sup>8</sup> und Orthobenzoylbenzoësäure,<sup>9</sup> endlich auch, wie ich hinzufügen kann, die Orthooxybenzoylbenzoësäure.

Während der Übergang der Phtaleine in die symmetrische Form durch Alkalien nur statthat, wenn die Substanz freies Hydroxyl enthält, erfolgt diese Umwandlung, wie man wohl behaupten darf, durch concentrirte Säuren auch bei den substituirtten Phtaleinen, wie aus der Färbung der Lösungen hervor-geht. Diese Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser; sie wurde z. B. beobachtet beim Fluoran,<sup>10</sup> beim Diäthylphenol-phtalein,<sup>11</sup> beim Diaminodiphenylphtalid,<sup>12</sup> Phtalophenon,<sup>12</sup> beim Dimethylphenolphtalein<sup>13</sup> und beim Phenolphtalein<sup>13</sup> selbst.

<sup>1</sup> Bredt, Ann. 236, 225; 256, 314.

<sup>2</sup> Jackson und Hill, B. 11, 1673.

<sup>3</sup> Racine, Ann. 239, 84.

<sup>4</sup> Anschütz, Ann. 254, 152.

<sup>5</sup> Gabriel, B. 14, 921.

<sup>6</sup> B. 29, 1437.

<sup>7</sup> Spiegel, Ann. 219, 25.

<sup>8</sup> Guyot, Bull. 17, 939.

<sup>9</sup> v. Pechmann, B. 14, 1865. — Guyot, Bull. 17, 939. — Haller und Guyot, C. r. 119, 139.

<sup>10</sup> R. Meyer, B. 24, 1417.

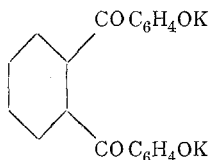
<sup>11</sup> Haller und Guyot, C. r. 120, 297.

<sup>12</sup> v. Baeyer, Ann. 202, 66.

<sup>13</sup> J. Herzig und H. Meyer, M. 17, 429.

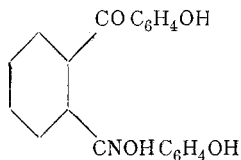
Anderseits geben auch die Diketohydrindenderivate mit concentrirter Säure derartige Färbungen, wie z. B. das Phenyl-diketohydrinden,<sup>1</sup> welches von Vitriolöl mit blauer Farbe gelöst wird.

Im Folgenden soll der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit der Anschauung gegeben werden, dass die alkalische Lösung des Phenolphthaleins der Formel

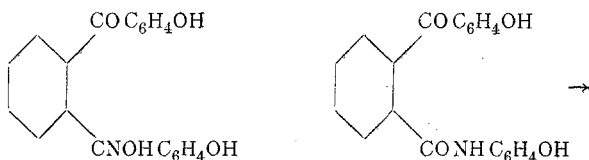


entspricht. Meine Untersuchungen, welche sich auf alle Phthaleine, Rhodamine, Fluorescein u. s. w. erstrecken werden, sind noch lange nicht abgeschlossen und soll diese erste Mittheilung nur vor Allem mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem neuerschlossenen Pfade: der Auffassung dieser Körperclassen als tautomerer Verbindungen, wahren.

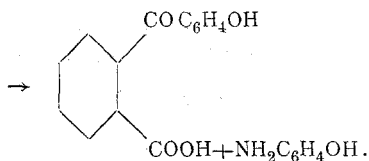
Wenn die eben citirte Anschauung richtig ist, muss dem Friedländer'schen Oxime die Configuration



zugesprochen werden, und die Spaltung dieses Körpers durch Säuren in Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol ist der typischen Beckmann'schen Umlagerung entsprechend aufzufassen:



<sup>1</sup> Nathanson, B. 26, 2577.



Man sieht sofort, dass diese Formel auch zwanglos die Bildung von *o-o*-Dibrom-*p*-Amidophenol bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleinoxims zu erklären geeignet ist.

Es lag nun nahe, die weitere

### Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtaleinoxim

zu studiren, um womöglich auch die zweite Carbonylgruppe in Reaction treten zu lassen.

Auf eine alkalische Lösung des Oxims ist Hydroxylamin selbst bei lange fortgesetztem Kochen und bei Anwendung eines grossen Überschusses der Base ohne erhebliche Einwirkung, insofern als wiederholte Versuche stets Producte lieferten, die äusserlich den Habitus des Ausgangsmaterials zeigten und 4—4·6% Stickstoff besaßen (das Oxim enthält 4·24% N).

Wird aber die Reaction in saurer Lösung vorgenommen, so ist in kürzester Zeit die Gesamtmenge des Oxims in einen neuen Körper verwandelt.

Am besten verfährt man folgendermassen:

Phenolphtaleinoxim wird in seiner zehnfachen Menge Alkohol suspendirt und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin auf dem Wasserbade erhitzt.

In wenigen Minuten erfolgt Lösung und nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, fast farblosen Nadeln, deren Menge sich durch Eingiessen der Lösung in das dreifache Quantum Wasser noch vermehrt.

Das Product wird in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt.

So gereinigt, bildet es feine, farblose, stark silberglänzende Schuppen, welche beim Aufbewahren einen gelblichen oder grünlichen Stich annehmen.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther und Essigäther, unlöslich in Wasser.

Von den fixen Alkalien wird sie mit schwach gelblicher Farbe gelöst; die farblose Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett.

Die Schmelzpunktsbestimmung im Diphenylaminbad ergab Schmelzpunkt = 292° C. uncorr.

Meine ursprüngliche Hoffnung, dass hier das gesuchte Dioxim vorliege, wurde durch das Ergebniss eines Spaltungsversuches wesentlich bestärkt.

#### Spaltung durch Säuren.

Wird der neue Körper mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, so geht er nach kurzer Zeit in Lösung. Nach dem Erkalten trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet gut ausgebildete Krystalle ab, die mit den Rückständen einer wiederholten Extraction mit Äther vereint, aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie zeigten nun vollständig das Verhalten reiner Phtalsäure: das leicht erhältliche Sublimat schmolz bei 129° C. und die Titration der Säure lieferte den erwarteten Werth.

0·102 g Substanz verbrauchten 12·4  $cm^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_4(COOH)_2$	Gefunden
KOH . . . . .	67·6	68·2

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
Mol.-Gew. . . . .	165	166

Die durch Äther erschöpfte Flüssigkeit wurde nun eingedampft und der Rest der Salzsäure über Kalk entfernt. Es verblieben schwach gefärbte Krystallnadeln, die aus nahezu reinem salzsauren Amidophenol bestanden (Chlorkalk- und Eisenreaction etc.).

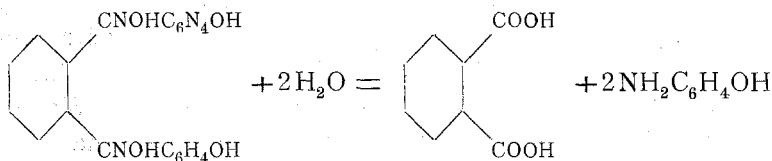
Eine Stickstoffbestimmung in der freigemachten Base ergab nach Will-Varentrap:

0·239 g gaben eine  $7\cdot1\text{ cm}^3$  HCl  $\frac{1}{10}$ -normal neutralisierende Menge Ammoniak.

In 100 Theilen:

Berechnet für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	Gefunden
12·9	13·05

Es wurden aber stets bedeutend grössere Phtalsäuremengen gefunden, als der Gleichung



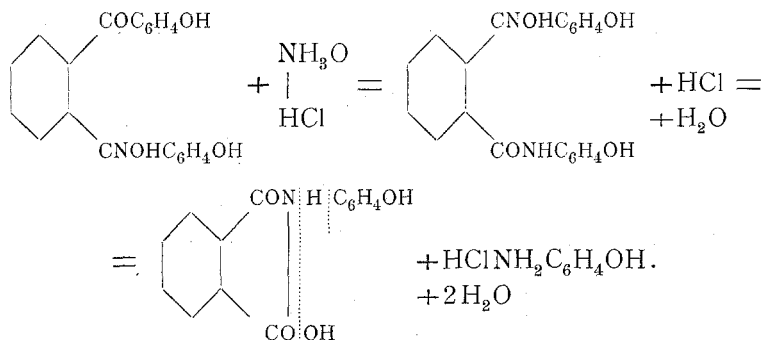
entsprechen würde; vor Allem aber raubte die Stickstoffbestimmung jede Hoffnung auf das Vorliegen des Dioxims.

- I. 0·2988 g Substanz gaben  $16\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $746\text{ mm B.}$  und  $18^\circ\text{ T.}$
- II. 0·240 g gaben nach Kjeldahl eine  $14\cdot25\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normal HCl neutralisierende Menge  $\text{NH}_3$ .
- III. 0·3735 g gaben nach Dumas  $20\cdot9\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $745\text{ mm B.}$  und  $18^\circ\text{ T.}$

In 100 Theilen:

Gefunden			Im Mittel
I	II	III	
6·06	5·9	6·3	6·08

Für einen Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  berechnet sich der Stickstoffgehalt zu  $8\cdot05\%$ . Die Analysen führen vielmehr zur Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$ , welche  $5\cdot9\%$  Stickstoff verlangt; der Körper wäre sonach *p*-Oxyphthalanil, aus dem Dioxim durch Abspaltung eines Moleküls Amidophenol entstanden:



Das Paraoxyphthalanil ist bereits durch eine Notiz Piutti's<sup>1</sup> bekannt; da dortselbst die Beschreibung der Eigenschaften der Substanz nur eine flüchtige ist, habe ich die Darstellung des *p*-Oxyphenylphthalimids wiederholt.

Äquimolekulare Mengen Phtalsäureanhydrid und *p*-Amidophenol wurden vorsichtig über freiem Feuer zusammengesmolzen und die erkaltete Schmelze zuerst wiederholt mit Wasser ausgekocht, der Rückstand fein zerrieben, mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und schliesslich in siedendem Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht.

Das farblose Filtrat schied beim Erkalten farblose, glänzende Schüppchen aus, die sich beim Zugiessen von Wasser noch beträchtlich vermehrten und vollkommen das Aussehen des aus Phenolphthalein gewonnenen Körpers und auch dessen Löslichkeitsverhältnisse zeigten.

Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 292° C. (uncorr.), Piutti fand ihn bei 287—288°. Ein mittelst Essigsäureanhydrid dargestelltes Acetylderivat zeigte den Schmelzpunkt 237° (Piutti 238<sup>5</sup>).

Eine Mischung von synthetischem und aus Phenolphthalein gewonnenem Oxyphthalanil zeigte denselben Schmelzpunkt, wie die einzelnen Substanzen, und ebenso verhielten sich die Acetylproducte.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gaz. chim. ital. 16, 252.

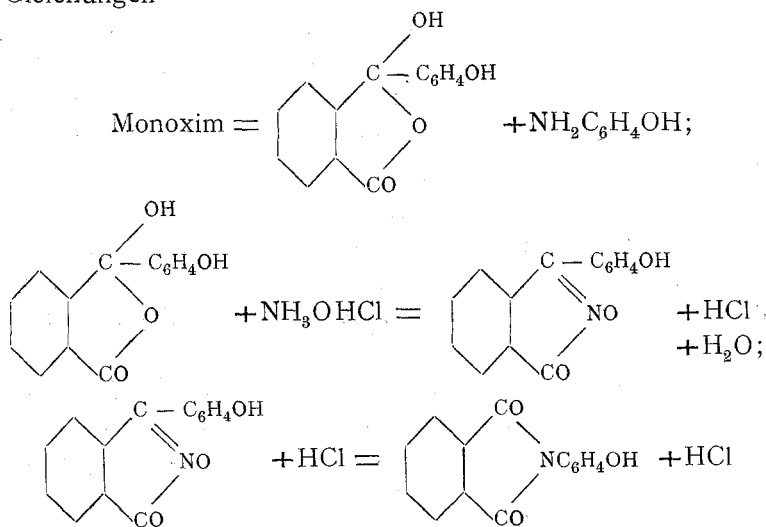
<sup>2</sup> Immerhin zeigten die beiden Acetylproducte einen kleinen Unterschied, insofern als das aus dem Oxim des Phenolphthaleins gewonnene Acetat stets beim erstmaligen Schmelzen bei etwa 170—180° sinterte, hie und da sogar theilweise schmolz. Nach dem Erkalten und Wiederanwärmen fand sich aber

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass die beiden Substanzen identisch sind.

Die violette Färbung, welche die anfangs farblose Lösung selbst ganz absolut reiner Präparate in Ammoniak beim Stehen an der Luft, noch rascher beim Schütteln, annimmt, rührt offenbar von einer partiellen Umwandlung in Phtalimid und Amidophenol her, welches letzteres, wie ich mich überzeugt habe, dieselbe Reaction gibt.

Noch sei bemerkt, dass in den Filtraten vom Oxyptalanil aus Phenolphtalein sich Amidophenol durch die Isonitrilreaction nachweisen liess: das Oxyphenylphtalimid zeigt diese Reaction nicht.

Die Thatsache, dass sich bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Friedländer'sche Oxim Oxyptalanil und Amidophenol bilden, steht also fest und es bleibt nur noch zu erweisen, dass wirklich, nach der weiter oben gegebenen Gleichung, das Oxyptalanil aus intermediär gebildetem Dioxim und nicht etwa aus Oxybenzoylbenzoesäure nach den Gleichungen

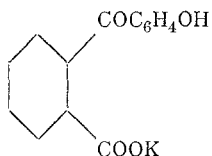


entstanden ist.

immer der richtige Schmelzpunkt. Wahrscheinlich enthält die Substanz etwas nicht umgelagertes isomeres Oxybenzoylbenzoesäureoximanhydrid beigemengt. Eine nähere Untersuchung hierüber ist im Gange.



Das lässt sich nun absolut sicher dadurch erweisen, dass Oxybenzoylbenzoësäure unter den Bedingungen der Reaction auch nicht Spuren eines stickstoffhaltigen Productes liefert: das Oxim bildet sich nur in alkalischer Lösung, d. h. wenn die Carbonylgruppe der Oxybenzoylbenzoësäure wirklich vorhanden ist:



In neutraler oder saurer Lösung lässt die alsdann als Oxy-lacton vorhandene Säure sich absolut nicht oximiren, ebenso wenig wie nach den Versuchen von Thorp<sup>1</sup> und Hantzsch und Miolatti<sup>2</sup> die analog constituirte Benzoylbenzoësäure.

0·26 g Oxybenzoylbenzoësäure wurden mit 25  $\text{cm}^3$  einer wässrig alkoholischen Hydroxylaminchlorhydratlösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten und Einengen der Lösung wurden 0·244 g Säure zurück-erhalten, die bei 208—210° schmolz und in der mittelst Kalium kein Stickstoff nachweisbar war.

Das Filtrat lieferte bei der Oxydation mit Vanadinsäure 19·6  $\text{cm}^3$  Stickstoff, während bei einem blinden Versuche 20·2  $\text{cm}^3$  entwickelt worden waren.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Oxybenzoylbenzoë-säure nicht wieder isolirt; es wurden erhalten: aus 0·248 g Substanz nach dem Kochen mit 25  $\text{cm}^3$  einer HCl-Hydroxyl-aminlösung, die bei 18° und 742 mm B. 22·5  $\text{cm}^3$  N gegeben hatte: 21·2  $\text{cm}^3$  bei T. = 14° und 750 mm B., entsprechend N = 19·82% statt 20·14.

Anderseits wurde nun eine Probe von Friedländer's Oxim mittelst schwefelsaurer Vanadinsäurelösung geprüft, wobei kein Stickstoff entwickelt wurde.

<sup>1</sup> B. 26, 1261.

<sup>2</sup> Gaz. chim. ital. 23, II, 92, steht in Folge eines Druckfehlers »in solu-zione fortemente acida« anstatt alcalina. — In der Zeitschr. phys. Ch. 11, 747, steht richtig: »nur in stark alkalischer«.

Wurde aber die Oximlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat gekocht, so fand Bindung eines grossen Theiles des Hydroxylaminstickstoffs statt und es wurde bei der folgenden Oxydation entsprechend weniger Gas entwickelt.<sup>1</sup>

0·1828 g entwickelten nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen mit 25  $cm^3$  Hydroxylaminlösung 16·8  $cm^3$  Stickstoff bei T. = 14° und B. = 750 mm.

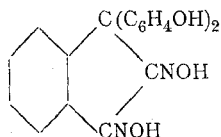
25  $cm^3$  der  $NH_3O \cdot HCl$ -Lösung lieferten bei der Titerstellung 21  $cm^3$  N bei T. = 16° und B. = 750 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für eine Carbonylgruppe	Gefunden
Absorbirter Stickstoff . . . . .	4·2	3·0

Es erscheint somit nachgewiesen, dass die Bildung des Oxyphthalanils nicht auf Rechnung intermediär entstandener Oxybenzoylbenzoësäure zu setzen ist, vielmehr durch den Zerfall des Phenolphtaleindioxims erklärt werden muss.

Dass Letzterem nicht etwa die Formel



zukommen könnte, wird weiter unten in entscheidender Weise gezeigt werden.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenolphtaleinoxim.

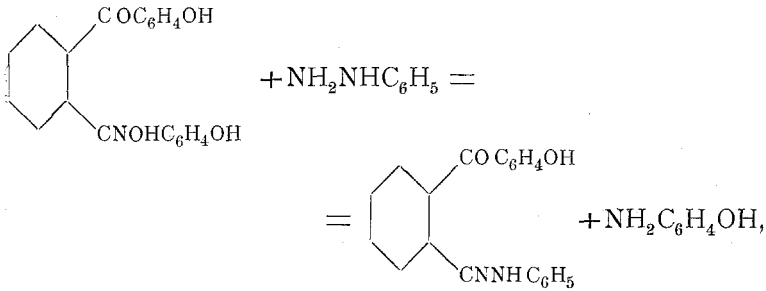
Weder durch Kochen mit Alkalien,<sup>2</sup> noch durch Essigsäure, essigsäures Natron oder Salmiak wird das Friedländer'sche Oxim angegriffen.

<sup>1</sup> In wie weit diese auf dem bekannten Titrationsverfahren für Hydroxylamin und Hydrazin von Hoffmann und Küspert aufgebaute Methode zur Bestimmung der Isonitrosogruppe verallgemeinert werden kann, bin ich im Vereine mit O. Hönigschmid zu untersuchen im Begriffe.

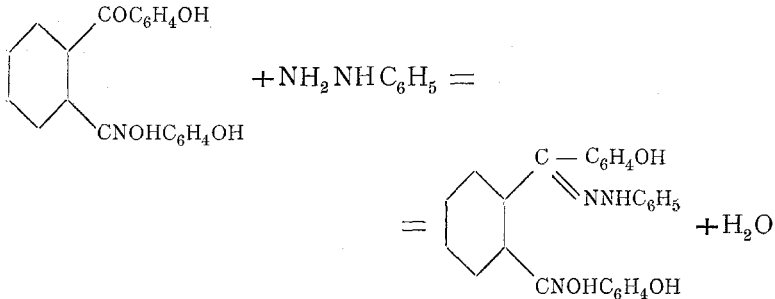
<sup>2</sup> Friedländer, B. 26, 176.

Wird dasselbe jedoch mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol oder Wasser kurze Zeit gelinde erwärmt, so spaltet sich Amidophenol ab und ein schön krystallisirter Körper scheidet sich in farblosen Nadeln aus der tiefroth gefärbten Lösung ab.

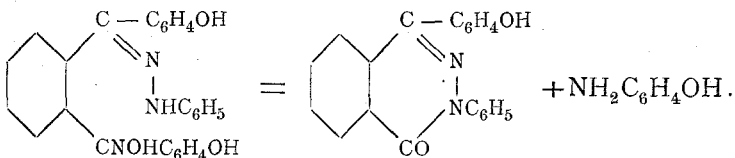
Da aus dem Verhalten der Alkalien und der Essigsäure hervorgeht, dass das Phenylhydrazin nicht direct umlagernd und spaltend gewirkt haben kann — eine derartige Umlagerung ist überhaupt noch nie beobachtet worden —, sind nur zwei Fälle möglich: entweder hat das Phenylhydrazin den Isonitroso- rest verdrängt:



oder es hat den zweiten Carbonylsauerstoff substituiert:



und das entstandene Hydrazoxim ist in Amidophenol und ein *p*-Oxyphenylphtalazon zerfallen:



In letzterem Falle müsste derselbe Körper auch als Hydrazonanhydrid der Oxybenzoylbenzoësäure erhältlich sein.

Um dies zu entscheiden, wurde zuerst durch die Strache'sche Methode ermittelt, in welcher Zeit ein annähernd quantitativer Verlauf der Reaction zu erwarten sei.

- I. 0·2359 g absorbirten  $3\cdot4\text{ cm}^3$  auf  $0^\circ\text{ C.}$  und  $760\text{ mm B.}$  reducirten Stickstoff bei  $\frac{1}{2}$  stündiger Reactionsdauer.
- II. 0·2359 g absorbirten  $7\cdot83\text{ cm}^3$  auf  $0^\circ\text{ C.}$  und  $760\text{ mm B.}$  reducirten Stickstoff bei 2stündiger Reactionsdauer.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Gehalt an Carbonylsauerstoff . . .	6·6	2·07	4·92

Mithin ist bei der freien Oxybenzoylbenzoësäure die Reaction nach zwei Stunden zu etwa  $\frac{5}{7}$  beendet, während sich bei gleichartiger Behandlung des Phenolphtaleinoxims überhaupt nur etwa 50% der Substanz umsetzen lassen.

- I. 0·3416 g Oxim absorbirten bei  $\frac{1}{2}$  stündiger Reactionsdauer  $5\cdot56\text{ cm}^3$  auf  $0^\circ$  und  $760\text{ mm}$  reducirten Stickstoff.
- II. 0 1482 g Oxim absorbirten bei zweistündiger Reactionsdauer  $2\cdot47\text{ cm}^3$  auf  $0^\circ$  und  $760\text{ mm}$  reducirten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Carbonylsauerstoff . . .	4·8	2·33	2·4

Aus Oxybenzoylbenzoësäure entsteht nun wirklich dieselbe Substanz, wie aus Phenolphtaleinoxim.

Dieselbe bildet feine, farblose Nadeln, die sich am Licht allmählig gelb oder grünlich färben. Der Schmelzpunkt von  $272^\circ$  ist gleichermassen den einzelnen Producten beider Darstellungsarten und einer Mischung gleicher Gewichtsmengen derselben eigenthümlich. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in

siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Säuren, schwerlöslich in Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen und zeigt Oxydationsmitteln gegenüber keinerlei Farbenreaction.

Die vermuthete Zusammensetzung bestätigten die Stickstoffbestimmungen:

I. 0·1916 g gaben bei 739 *mm* B. und T. = 12° 14·25 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

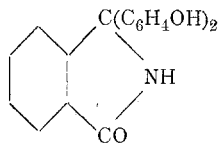
II. 0·2315 g gaben bei 748 *mm* B. und T. = 20° 18·6 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

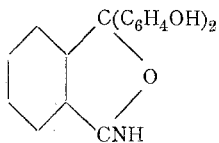
	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	I.	II.
N. . . . .	8·91	8·63	9·04

Bekanntlich liefert das Friedländer'sche Oxim bei der Reduction in saurer und alkalischer Lösung ein farbloses Product, das in Salzsäure unlöslich ist.

Letztere Thatsache hat seinerzeit Herzig und Meyer bewogen, die Oximnatur des Friedländer'schen Körpers anzuzweifeln und dem Reductionsproducte die Formel:



zuzutheilen, was dazu zwang, dem Iminophenolphthalein von Errera und Gasparini,<sup>1</sup> welches diese Forscher aus Phenolphthalein und Ammoniak bei Druck und hoher Temperatur, sowie aus Phenol und Phtalimid durch Synthese erhalten hatten, die »unsymmetrische« Configuration



zuzuerkennen.

<sup>1</sup> Gaz. chim. it. 24, I, 75.

Bei einer anderen Gelegenheit<sup>1</sup> gewonnene Erfahrungen liessen mir das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf schwer aufspaltbare Lactone, speciell der

### Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn

wünschenswerth erscheinen.

Nach Baeyer<sup>2</sup> verliert die Lösung des Phenolphtaleïns in wässerigem Ammoniak beim Kochen alles Ammoniak unter Zurückbleiben von krystallisirtem Phtaleïn. Bei 170° und in alkoholischer Lösung soll hingegen nach Burckhard<sup>3</sup> Diiminophenolphtaleïn entstehen, was Errera und Gasparini<sup>4</sup> nicht bestätigen konnten — sie erhielten nur die Monoimido-Verbindung — während sich nach Long<sup>5</sup> Diiminophenolphtaleïn schon bei gewöhnlicher Temperatur bilden soll.

Nach meinen Beobachtungen wirkt Ammoniak sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch unter Druck bei 170° in wässriger, sowie alkoholischer Lösung stets in gleicher Weise auf Phenolphtaleïn ein; es entsteht als krystallisirtes Hauptproduct Iminophenolphtaleïn und daneben in geringer Menge stickstoffhaltige, gummiartige oder feste, aber amorphe Substanzen, unter welchen mir bis jetzt die Isolirung eines Diiminoproductes noch nicht gelungen ist.

Die Bildung des Iminophenolphtaleïns ist jedenfalls so zu denken, dass durch das überschüssige Ammoniak ein Theil des Phenolphtaleïns in die Lactonform übergeführt wird, respective dass das intermediär entstandene Ammonsalz nach Analogie der übrigen Lactone zuerst in ein um ein Molekül Wasser ärmeres Product übergeht, worauf unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser Ringschluss eintritt. Nun werden weitere Mengen Phenolphtaleïn umgelagert und so fort bis schliesslich die ganze Probe umgewandelt ist. So wurden beispielsweise 30 g Phenolphtaleïn in 500 cm<sup>3</sup> concentrirten Ammoniak gelöst, filtrirt und in verschlossener Flasche stehen gelassen. Nach 11 Tagen war die violette Färbung verschwunden und das

<sup>1</sup> Über das Cantharidin, M. 18, 408.

<sup>2</sup> Ann. 202, 74.

<sup>3</sup> Ann. 202, 112.

<sup>4</sup> Gaz. chim. it. 24, I, 75.

<sup>5</sup> Chemic. News 59, 214.

gelblich gefärbte, schwach getrübe Liquidum wurde filtrirt, wobei ein wenig einer amorphen, farblosen Substanz zurückblieb, und mit einer zur Neutralisation nicht völlig ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit scheidet nach kurzem Stehen, manchmal sofort einen dichten Schnee hübscher, farbloser Krystallnadeln aus, während die Nebenproducte in Lösung bleiben und durch Säurezusatz gefällt werden können.

Die Substanz wurde nun nochmals, in siedendem Alkohol, gelöst und mit heissem Wasser gefällt. Das erhaltene Product zeigte sich vollständig identisch mit dem Körper von Errera und Gasparini in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt, Verhalten des Acetylderivates etc.

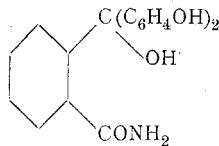
Die Analyse führte zu dem erwarteten Werthe.

- I. 0·239 g Substanz gaben nach Kjeldahl eine  $7\cdot1\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normale HCl neutralisirende Menge  $\text{NH}_3$ .  
 II. 0·3833 g Substanz gaben nach Dumas  $15\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $12^\circ\text{ C.}$  und  $739\text{ mm B.}$   
 III. 0·448 g Substanz gaben nach Dumas  $17\cdot8\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^\circ\text{ C.}$  und  $745\text{ mm B.}$

In 100 Theilen:

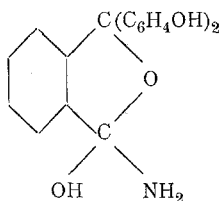
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
N.....	4·44	4·31	4·51	4·50

Über die Constitution der aus Lactonen und Ammoniak ohne Wasseraustritt entstehenden Substanzen standen sich bis vor Kurzem zwei Anschauungen gegenüber: während Fittig<sup>1</sup> dieselben als Oxysäureamide betrachtet, in unserem Falle also:

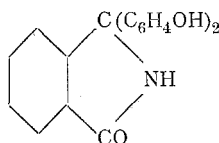


<sup>1</sup> Ann. 256, 147.

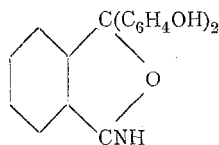
hat sich Anschütz<sup>1</sup> für eine aldehydammoniakähnliche Configuration ausgesprochen:



Aus der ersteren Formel müsste jedenfalls durch Wasser-  
austritt das Imid

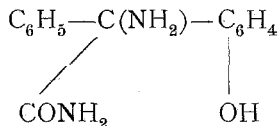


aus der zweiten das isomere



hervorgehen.

Da die bislang bekannten Additionsproducte bei den in Frage kommenden Reactionen sofort Ammoniak abspalten und das Lacton zurückbilden. — ebenso verhält sich Imidophenolphtalein —, konnte keine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln getroffen werden, bis es vor wenigen Monaten Gustav Kramer gelungen ist,<sup>2</sup> das Orthooxydiphenylamino-essigsäureamid durch Kochen mit Salzsäure zu verseifen und damit die Formel



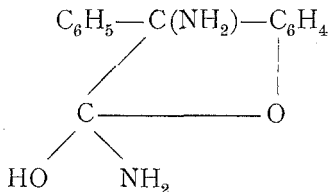
für dasselbe sicherzustellen.

<sup>1</sup> Ann. 259, 143.

<sup>2</sup> B. 31, 2813.



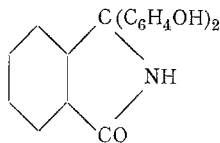
Wäre dasselbe nach der Formel



constituirt, so wäre die Bildung eines Lactons zu erwarten gewesen.

Lässt sich auch diese Beobachtung nicht mit absoluter Sicherheit verallgemeinern, so gewinnt doch dadurch die Ansicht, dass die Additionsproducte von Ammoniak an Lactone Säureamide seien, ungemein an Wahrscheinlichkeit, und wird man daher auch in den aus diesen Derivaten durch Wasser- austritt entstehenden Imiden den Stickstoff an der Stelle des Brückensauerstoffes annehmen müssen.

Daraus folgt dann aber für das Iminophenolphthalein die Formel



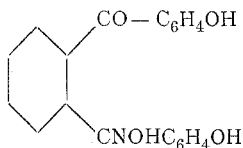
und das Reductionsproduct des Friedländer'schen Oxims muss eine andere Formel besitzen.

### Synthese des reducirten Phenolphthaleinoxims.

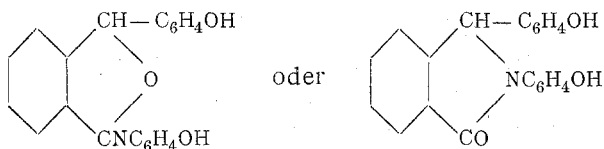
J. Herzig und H. Meyer haben seinerzeit folgendermassen argumentirt: Da alle bekannten Oxime bei der Reduction primäre Amine geben, kann die Substanz von Friedländer kein wahres Oxim sein, denn ihr Reductionsproduct ist in Salzsäure unlöslich (und gibt weder die Carbylamin-, noch die Senfölsreaction).

Wir müssen jetzt unsere Conclusionen anders formuliren: Wenn bei der Reduction eines Oxims ein in Salzsäure unlöslicher Körper entsteht, so ist nicht die Oximidgruppe, sondern ein anderes Radical der Substanz reducirt worden.

Geben wir dem Oxim von Friedländer die Formel

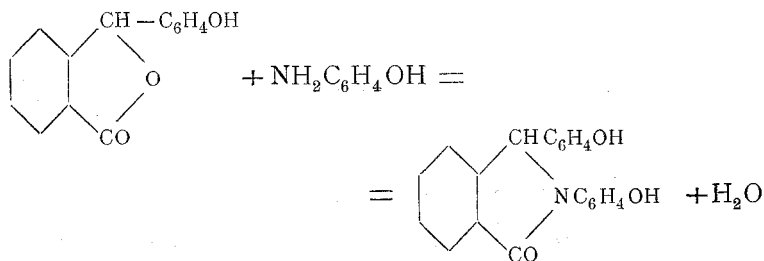


so ist es offenbar die freie Carbonylgruppe, welche zwei Wasserstoffe fixiren kann, und wenn aus dem gebildeten secundären Alkohol und dem Wasserstoffe der Isonitroso-gruppe noch Wasser austritt, so entsteht ein Körper von der Formel des reducirten Phenolphthaleinoxims, der, je nachdem im Verlaufe der Reaction Umlagerung stattgefunden hat oder nicht, die Constitution



besitzen muss.

Da eine Substanz von der zweiten Formel voraussichtlich aus Orthobenzhydrylbenzoësäureanhydrid und *p*-Amidophenol nach der Gleichung



erhältlich sein musste, habe ich mir zuerst durch

### Reduction der Orthooxybenzoylbenzoësäure

das erforderliche, von Bistrzycki und Oehlert<sup>1</sup> bereits aus Phtalaldehydsäure und Phenol erhaltene Oxyphenylphthalid bereitet.

<sup>1</sup> B. 27, 2632.

Wie zu erwarten war, erfolgt die Reduction ausserordentlich glatt unter denselben Bedingungen, unter denen das Phenolphthaleinoxim reducirt wird.

Die in heissem Alkohol gelöste Oxybenzoylbenzoësäure wird mit Zink und Salzsäure in hinreichenden Mengen versetzt und bis zum Auftreten einer blaugrünen Färbung in mässiger Wärme digerirt. Nach 2—3 Stunden filtrirt man vom unangegriffenen Zink, fällt das Oxyphenylphtalid mit viel Wasser, sammelt die zum Theil ölig ausfallende Masse, löst in möglichst wenig Alkohol und versetzt in der Hitze mit dem vierfachen Volumen Toluol.

Nach einiger Zeit krystallisirt dann reines Oxyphenylphtalid aus, welches alle Eigenschaften des von Bistrzycki und Oehlert beschriebenen Productes besitzt, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher, bei 157—160°, gefunden (Bistrzycki und Oehlert 148—151°).

Das Acetylproduct besass denselben Schmelzpunkt, wie das von den Entdeckern beschriebene Präparat: 125—126° C. uncorr.

### Condensation des Oxyphenylphtalids mit Paraamidophenol.

7 g Oxyphenylphtalid wurden mit 4·5 g Paraamidophenol innig gemischt und in einem Rundkölbchen vorsichtig zusammen geschmolzen. Nach kurzer Erwärmung ist die unter Aufschäumen vor sich gehende Reaction beendet. Die erkaltete dunkelgefärbte Masse wird fein gerieben, mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und in siedendem Alkohol mit Thierkohle behandelt.

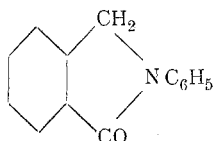
Das farblose Filtrat scheidet beim Erkalten feine, farblose Nadeln ab, die den constanten Schmelzpunkt 252—256° zeigen und sich in jeder Beziehung als mit dem Reductionsproducte des Phenolphthaleins identisch erwiesen.

So erniedrigte eine Mischung gleicher Mengen der auf beiderlei Arten dargestellten Präparate den Schmelzpunkt nicht und ebenso zeigt das Acetylderivat sowohl allein, als auch mit dem acetylirten Phenolphthaleinderivat gemischt, den richtigen Schmelzpunkt 205—208° C.

Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Identität der beiden Producte zu erhalten, wurden dieselben gleichermassen nach Schotten-Baumann benzoylirt.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct fein zerrieben und dreimal mit Alkohol, worin es unlöslich erscheint, ausgekocht, dann in Toluol in der Siedehitze gelöst und mit Alkohol gefällt. Die anfangs flockige Fällung wird nach kurzem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch und zeigen die einzelnen, sowie die gemischten Proben den Schmelzpunkt 242—244° C.

Da der Stammsubstanz, ihrer Bildungsweise nach, die Formel eines Isoindolinonderivates zukommen muss, ist von ihr, ebenso wie von dem analog constituirten Phtalidanil



Resistenz gegen Säuren und Alkalien vorauszusehen. Es lässt sich auch wirklich sowohl das aus Phenolphthalein erhaltene, als auch das synthetische Isoindolinon längere Zeit unverändert mit Kalilauge oder concentrirter Salzsäure kochen.

Dieses Verhalten erlaubte in den Benzoylderivaten durch directe Titration — nach Verseifung mit alkoholischer Lauge — die Benzoylgruppen zu bestimmen.

- I. 0·328 g synthetisches Product verbrauchten 12  $cm^3$   $1/10$ -normaler Kalilauge nach  $1/2$  stündigem Kochen mit 25  $cm^3$  der alkoholischen Lauge.
- II. 0·220 g Benzoylderivat des reducirten Phenolphthaleinoxims entsprachen 8·8  $cm^3$  der  $1/10$ -normalen Lauge.

In 100 Theilen:

Berechnet für		Gefunden	
	22·40	I.	II.
KOH . . . . .		20·5	22·44

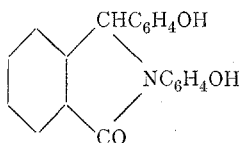
Das synthetische Ausgangsmaterial liefert bei der Stickstoffbestimmung den richtigen Werth:

0.5174 g bei 100° getrocknet, gaben 20.6  $cm^3$  Stickstoff bei T. = 20° C. und 741  $mm$  B.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}NO$	Gefunden
N . . . . .	4.41	4.43

Mit dem Nachweise, dass dem Reductionsproducte des Phenolphtaleinoxims die Formel



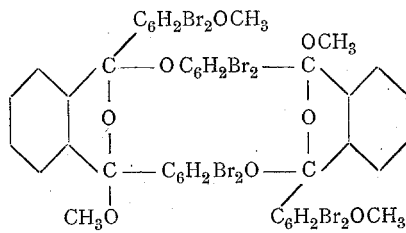
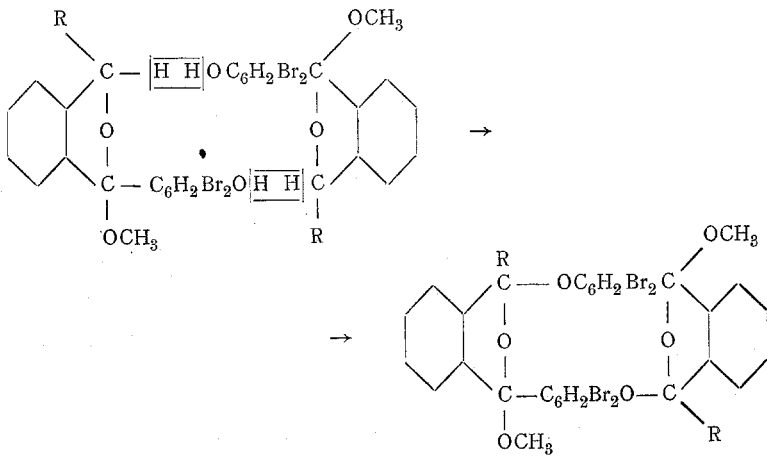
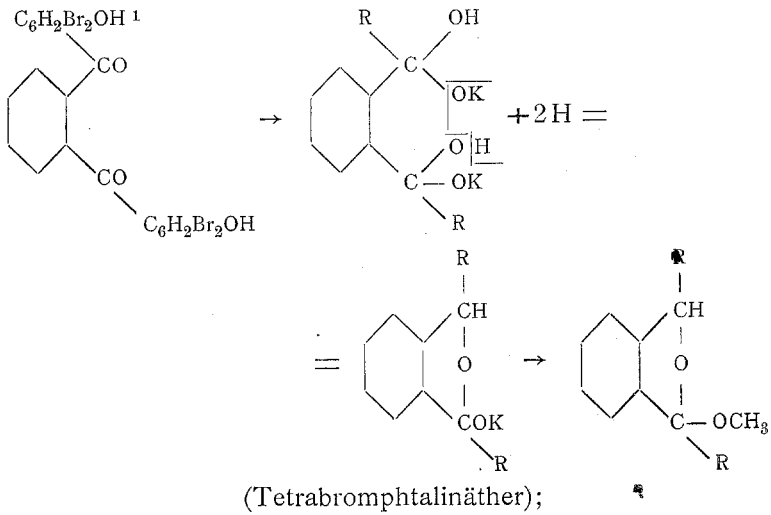
zukommt, ist die eingangs dieser Studie behauptete symmetrische Configuration des Phenolphtaleins bewiesen.

Es entsteht nur noch die Frage, wie diese Anschauung den Bau der sogenannten chinoiden Äther des Tetrabromphenolphtaleins<sup>1</sup> zu erklären im Stande ist.

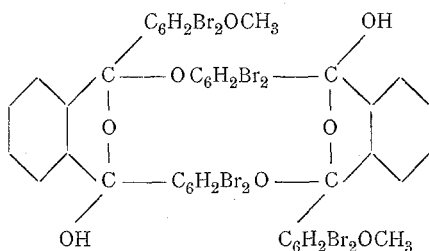
Ohne mich für heute auf die endgiltige Beantwortung dieser Frage einlassen zu wollen, will ich nur betonen, dass die Annahme einer chinoiden Form für diese übrigens nicht direct aus Phenolphtalein oder Tetrabromphenolphtalein erhältlichen Derivate zur Erklärung ihrer Bildung und Eigenschaften durchaus nicht nothwendig ist, zum Theile sogar mit den Reactionen dieser Substanzen im Widerspruche steht. So ist der sogenannte Lactonmonoäther in Alkalien farblos löslich, während das Monoäthylphenolphtalein violette Lösungen gibt.

Es wird beispielsweise auch durch die folgenden Formeln allen bekannten Reactionen dieser Äther Rechnung getragen.

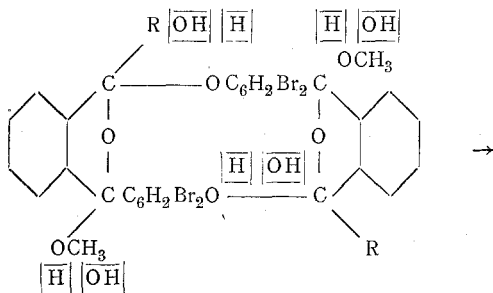
<sup>1</sup> Nietzki und Burckhardt, B. 30, 175.



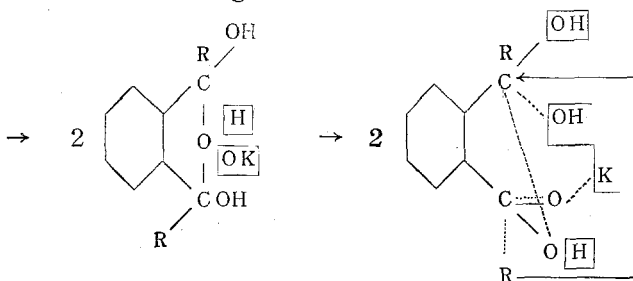
<sup>1</sup> Für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>OH sei R gesetzt.



sogenannter Lactonmonoäther;



Totale Verseifung zu



Tetrabromphenolphthalein.

Die gegebenen, vielleicht etwas phantastisch gestalteten Formelbilder sollen nur zeigen, dass auch eine andere als die chinoide Configuration für die Substanzen von Nietzki und Burckhardt denkbar ist.

Beiläufig sei hier darauf hingewiesen, dass die Diphtalylsäure einen gefärbten und einen farblosen Diäther liefert und dass die Benzilcarbonsäure in einer farblosen und einer gelben Modification auftritt. Es wird darauf noch zurückzukommen sein. Auch ein erneutes Studium des Bromroschinons erscheint jetzt erforderlichlich.

Fassen wir die im Vorstehenden beschriebenen Versuche und Betrachtungen nochmals zusammen, so ergibt sich Folgendes.

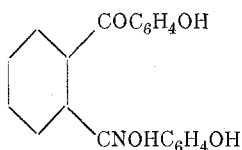
Das Phenolphthalein besitzt in alkalischer (gefärbter) Lösung symmetrische Struktur; in neutraler oder entfärbter alkalischer Lösung reagiert es als Lacton.

Der Übergang der Lacton- in die Diketoform entspricht der ohne Ringsprengung durch Alkali erfolgenden Umlagerung der ungesättigten Phtalide in Diketohydrindenderivate.

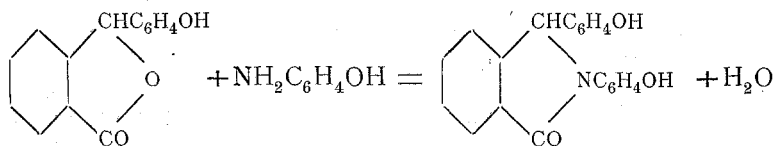
Die Rückverwandlung in die unsymmetrische Form findet in der Benzilsäureumlagerung ihr Analogon.

Alkaliunlösliche Phtaleine werden auch durch concentrirte Säuren in (gefärbte) symmetrisch constituirte Lösung übergeführt.

Diese Theorie wird bewiesen durch das Verhalten des Friedländer'schen Phenolphthaleinoxims — welches die Formel



besitzt — gegen Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, vor Allem aber durch die Synthese des reducirten Phenolphthaleins aus Oxyphenylphtalid und Paraamidophenol, die nach der Gleichung



verläuft.

Ich hoffe, in Kürze über die Resultate berichten zu können, welche die Betrachtung der verschiedenen Phtaleine als tautomerer Substanzen liefert und behalte mir das Studium dieser Körperklasse, von diesem Standpunkt aus, ausdrücklich vor.