ein krystallisirendes Substitutionsproduct, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Zur Reinigung wurde es zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisirt, konnte aber wegen geringer Ausbeute nicht untersucht werden.

Die intensiv blaue Lösung von Tetrabromphtalidein in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Phenol hellrothgelb und giebt dann mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag, der sich in Alkalien mit schön violettblauer Farbe löst, aber nicht rein erhalten werden konnte. Auch das Chlorid des Phtalideins zeigt dieselbe Reaction, woraus sich ergibt, dafs die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalidein bei der Verbindung mit Phenol nicht betheiligt sind.

Benzol wirkt auf die Schwefelsäurelösung des Phtalideins nicht ein, wohl aber auf die des Chlorids. Bringt man Benzol zu der violetten Lösung des Phtalideinchlorids in concentrirter Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit gelb und Wasser fällt das entstandene Product als weissen Niederschlag.

Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die augenblicklich in Ausführung begriffene Untersuchung der im zweiten Kapitel besprochenen Condensationsproducte des Phenyloxanthranols aufgeklärt werden.

Kapitel VI. Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtalein und seine Derivate; von J. B. Burkhardt *).

Da die Rosolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin übergeht, sollte man erwarten, dafs auch das Phenolphtalein unter diesen Bedingungen ein rosanilinähnliches Derivat liefern würde. Dem ist aber nicht so; das Phtalein wird zwar in ein amidartiges Derivat übergeführt, dieses ist aber weder eine Base, noch zeigt es unter irgend welchen Um-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1297. Ausgeführt im Wintersemester 1876/77.

ständigen Farbenerscheinungen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung :

1) *Diimidophenolphtalein.*

Erhitzt man das Phtalein mit der 10fachen Menge wässrigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 170° C., so geht die violette Farbe der Flüssigkeit in gelb über, ohne dass sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure bildet sich ein gelblicher amorpher Niederschlag der neuen Substanz, welcher zur Verjagung des als Nebenproduct gebildeten Phenols mit Wasser gekocht wurde. Nach dem Trocknen wurde dieselbe in alkoholischer Lösung eine Stunde mit Thierkohle gekocht, worauf sie sich nach dem Filtriren und Einengen der Flüssigkeit in kleinen spitzen gesonderten Nadeln ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung wurde der aus Alkohol umkrystallisirte Körper wieder in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit während des Verdampfens von Zeit zu Zeit mit Benzol versetzt. Beim Stehenlassen schieden sich darauf wasserhelle Krystalle aus. Bei 120° getrocknet gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2211 g gaben 0,6134 CO₂ und 0,1051 H₂O.

0,142 g „ 11,2 ccm Stickstoff bei 8° C. und 713,5 mm Barometerstand.

Die Formel C₂₀H₁₆N₂O₂ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	75,66
H	5,06	5,27
N	8,8	8,92.

Das Diimidophtalein fängt bei 260° an sich roth zu färben und schmilzt bei 265 bis 266° C., beim stärkeren Erhitzen findet Verkohlung statt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einiger Zeit kleine farblose Krystalle ab. In Al-

kohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen spitzen Nadeln; ebenso leicht löslich in Holzgeist, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Im gefällten amorphen Zustande wird es von Aether leicht aufgenommen, im krystallisirten sehr schwer.

Der Körper verhält sich gegen Alkalien wie eine schwache Säure, ohne Spuren von Basicität zu zeigen; in verdünnter Kalilauge ist er fast farblos löslich und wird durch Säuren in amorphen Flocken gefällt; beim Schmelzen mit Kali findet Zersetzung statt. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist er dagegen nicht leichter löslich, als in reinem Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt; beim Erwärmen wird die Lösung rothgelb, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser jetzt nichts mehr ausfällt. Erhitzt man dagegen stärker, so wird die Farbe mehr roth und es scheidet sich auf Wasserzusatz ein gelber Niederschlag aus, der seinem Verhalten nach Oxyanthrachinon ist. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge konnten damit eingehendere Versuche nicht angestellt werden. Indessen scheint die Anthrachinonsynthese in diesem Falle sehr glatt zu verlaufen. Es gelang nicht ein Chlorid des Diimidophthaleins darzustellen. Entweder blieb Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung, oder es bildeten sich phosphorhaltige Verbindungen. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird die Substanz nicht reducirt. Mit rauchender Salzsäure oder mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, entsteht ein Körper, der sich ganz wie Phtalein verhält. Es findet hier also eine Rückbildung der ursprünglichen Substanz nach folgender Gleichung statt:

Mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf 140° erhitzt giebt die Diimidoverbindung ein krystallisirendes Acetylderivat.

Was die Constitution des Diimidophenolphtaleins betrifft, so könnte es der Bildungsgleichung nach durch Vertretung der beiden Phenolhydroxyle durch die Amidogruppe entstanden sein. Ein solcher Körper ist aber schon im III. Kapitel beschrieben, es ist das Diamidodiphenylphtalid, welches sich von der vorliegenden Substanz sofort durch seine stark basischen Eigenschaften unterscheidet. Demnach bleiben nur folgende zwei Formeln übrig :

Das Verhalten des weiter unten beschriebenen Tetrabromderivates gegen salpetrige Säure, wobei nur Bromatome durch die Nitrogruppe ersetzt, die stickstoffhaltigen Gruppen aber nicht angegriffen werden, spricht gegen die Formel 1), so daß die Formel 2) als der wahrscheinlichste Ausdruck der Constitution unseres Körpers übrig bleibt. Hiermit steht auch die leichte Rückbildung von Phtalein beim Erhitzen mit Säuren vollständig im Einklang.

2) *Tetrabromdiimidophenolphtalein.*

Von allen Gliedern der Phtaleingruppe liefert das vierfach gebromte Phtalein beim Erhitzen mit Ammoniak das beste Resultat. Erhitzt man diese Substanz mit der 10 fachen Menge wässerigem Ammoniak 3 Stunden auf 160 bis 180° C., so findet man in der braun gewordenen Flüssigkeit grofse bräunlichgelbe Krystalle, deren Menge in der Regel 30 bis 40 pC. des angewendeten Materials beträgt. In der Mutterlauge ist noch ein beträchtlicher Theil des Products enthalten, welcher auf Zusatz von Salzsäure als schmutzig-gelber, nach dem Auskochen körnig werdender Niederschlag ausfällt. Dieser Theil ist aber weniger rein und wird zweckmäfsiger getrennt verarbeitet. Die erhaltenen Krystalle wurden auf dem Wasser-

bade getrocknet, wobei sie unter Ammoniakentwicklung zerfallen, und mehrmals unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. So wird die Substanz in farblosen kurzen Nadeln erhalten, welche bei 120° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigen :

0,2310 g gaben 0,3204 CO₂ und 0,0422 H₂O.

0,349 " " 14,2 cem N bei 17° C. und 711 mm Barometerstand.

0,1096 " " mit Salpeter geschmolzen und mit Silber- und Rhodanlösung titirt 0,0552 Br.

Die Formel C₂₀H₁₂Br₄N₂O₂ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	87,97	87,83
H	1,89	2,12
N	4,43	4,72
Br	50,63	50,36.

Der Körper schmilzt über 280° C., beim stärkeren Erhitzen verkohlt er unter Abgabe brauner Dämpfe, die nach Bromphenol riechen, ist in Aceton leicht löslich, in Alkohol, Eisessig, Holzgeist schwer, in Aether sehr schwer, in Benzol fast unlöslich. In Alkalien ist er farblos löslich und wird daraus unverändert durch Säuren in Flocken gefällt, die leicht von Aether aufgenommen werden.

Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge scheidet sich ein Salz in farblosen Krystallen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Alkoholische Kalilauge zersetzt die Substanz beim Erhitzen. Gegen Säuren ist der Körper sehr beständig. Rauchende Salzsäure regenerirt selbst bei 4stündigem Erhitzen auf 260° C. nicht das gebromte Phtalein. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper ohne Zersetzung farblos löslich. Beim schwachen Erhitzen wird die Farbe roth mit einem schwachen Stich in's Rosa in dünnen Schichten. Während bei dieser Temperatur Wasser Tetrabromphtalein ausfällt, wird bei stärkerem Erhitzen, nachdem die Flüssigkeit gelbroth geworden, auf Wasserzusatz Dibromoxyanthrachinon in gelben

Flocken ausgeschieden. Brom entfernt nicht nur den Stickstoff, sondern bewirkt auch eine vollständige Zersetzung, indem die Substanz in alkoholischer Lösung in Phtalsäure und Bromphenol zersetzt wird. Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung auf diese Substanz.

3) *Dinitrodibromdiimidophenolphtalein.*

Bei der Abwesenheit einer jeden basischen Eigenschaft in den Diimidverbindungen mußte es von vornherein unwahrscheinlich erscheinen, daß es gelingen würde, die Constitution und speciell die Art der Bindung des Stickstoffs durch Einwirkung der salpetrigen Säure zu ermitteln. In der That hat es sich auch herausgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Stickstoffbindungen ganz unverändert bleiben, während sich Nitrosubstitutionsproducte der Phenolreste bilden. Bei dem Diimidophenolphtalein wurde der Vorgang nur soweit verfolgt, daß die Bildung einer krystallisirenden Substanz beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung festgestellt wurde.

Bei dem gebromten Diimidophtalein wurde hingegen das Product einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Leitet man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung dieser Substanz, so färbt sich dieselbe gelbroth und es scheiden sich gelbe Nadeln ab, deren Menge 25 bis 30 pC. der angewendeten Substanz beträgt. Bei 120° getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen :

0,278 g gaben 0,4257 CO₂ und 0,0494 H₂O.

0,228 g gaben 21 ccm N bei 11° C. und 708 mm Barometerstand.

0,074 g gaben nach der Volhard'schen Methode 0,0208 Brom.

Die Formel C₂₀H₁₂Br₂(NO₂)₂N₂O₂ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	42,55	42,52
H	2,1	2,01
N	9,9	10,13
Br	28,3	28,10.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dafs von den 4 Bromatomen zwei durch die salpetrige Säure verdrängt worden sind; eine Erscheinung, welche nichts auffallendes hat, wenn man sich an das Verhalten des Tetrabromphenolphtaleins und des Tetrabromfluoresceins erinnert. Bemerkenswerth ist indessen, dafs in diesem Falle die Reaction glatter verläuft als bei dem Tetrabromphenolphtalein.

Für sich erhitzt wird der Körper erst roth und verkohlt dann unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. In Kali löst er sich mit gelbrother tingirender Farbe, beim Erkalten einer warmen concentrirten Lösung scheidet sich das Kalisalz in rothen Krystallen ab. Der Körper giebt eine Acetylverbindung und wird durch Jodwasserstoff sowie durch Zinn und Salzsäure reducirt.

In der Mutterlauge von der ersten Darstellung findet sich eine Substanz, welche in gelben Nadeln krystallisirt, bei 117 bis 118° C. schmilzt, ohne Zersetzung sublimirt und wahrscheinlich ein Nitrobromphenol ist.

4) Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtalein.

Kocht man die gebromte Diimidosubstanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis alles gelöst ist, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol und Eindampfen farblose Nadeln aus, die bei 120° getrocknet folgende Zahlen gaben :

0,252 g gaben 0,3862 CO₂ und 0,0602 H₂O.

0,331 g gaben 12 ccm N bei 19° C. und 719 mm Barometerstand.

0,1151 g gaben 0,0464 Brom.

Die Formel C₂₀H₈Br₄N₂O₂(C₂H₃O)₄ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	42,00	41,78
H	2,5	2,68
N	3,5	3,94
Br	40,0	40,80.

Es ergibt sich hieraus, daß nicht nur die beiden Hydroxylwasserstoffatome, sondern auch die am Stickstoff befindlichen durch Acetylgruppen ersetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 241° , bei stärkerem Erhitzen destillirt er unzersetzt; das Destillat erstarrt zu einer glasigen Masse. Verdünnte und concentrirte Kalilauge zersetzen den Körper nicht beim Kochen, erst beim Schmelzen findet eine Veränderung statt. Die Substanz ist in Holzgeist, Aceton, Aether, Eisessig leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol, aus dem sie in seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln auskrystallisirt; in Chloroform und Benzol ist sie schwer löslich. Höchst bemerkenswerth ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während die ursprüngliche Substanz sich in concentrirter Schwefelsäure farblos löst, so giebt das Acetylderivat damit eine schön rothe Lösung, welche einen Stich in's Blaue hat und im Spectralapparat einen dicken Streifen im Grün an der Grenze das Gelb zeigt, ähnlich wie die alkalische Lösung des Phenolphthalins.

Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung wird die Farbe gelb, beim Erhitzen rothbraun.

Beim Erhitzen des Tetrabromphtaleins mit wässerigem Aethylamin auf 150 bis 200° C. wurde eine rothe Lösung erhalten. Der durch Säuren aus derselben gefällte braunrothe Niederschlag lieferte beim Behandeln mit Eisessig Krystalle, deren Menge aber so gering war, daß sie nicht näher untersucht werden konnten. Das Hauptproduct der Reaction scheint Bromphenol gewesen zu sein.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenolphthalin.

Phtalin wird beim Erhitzen mit wässerigem und -alkoholischem Ammoniak selbst bei längerem Erhitzen auf 200° nicht angegriffen.

Gebromtes Phtalin wird bei 120° von wässerigem Ammoniak nicht angegriffen, bei 160 bis 200° C. unter Bildung von Bromphenol vollständig zersetzt.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalidin.

Phtalidin mit alkoholischem und wässerigem Ammoniak vier Stunden auf 140 bis 200° erhitzt giebt eine rothbraune Lösung, die sich an der Luft vorübergehend grün färbt und mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideinreaction zeigt. Alaun liefert damit einen grünen, roth werdenden Lack. Die Substanz wurde ihrer Unbeständigkeit wegen nicht näher untersucht.

Gebromtes Phtalidin mit der zwanzigfachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 150 bis 170° erhitzt giebt eine rothbraune Lösung, aus der Säuren einen braunrothen Niederschlag abscheiden. Durch Behandlung desselben mit Thierkohle in Eisessiglösung und mehrfaches Umkrystallisiren wurde daraus reines Tetrabromphtalidein erhalten. Offenbar ist also ein Theil des Phtalidins auf Kosten des anderen oxydirt worden. Was aus dem reducirten Theil geworden, konnte nicht ermittelt werden.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalidein.

Erhitzt man Phtalidein mit der zwanzigfachen Menge wässerigen Ammoniaks auf 160 bis 200°, so bildet sich an der Wand der Glasröhre ein bräunlich gefärbter zusammenhängender Ueberzug, der sich in Kali und in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht löst und deshalb nicht gereinigt werden konnte. Alkoholisches Ammoniak scheint reducirend zu wirken, da beim Erhitzen auf 120° sich unkrystallisirbare Substanzen gebildet hatten, welche Aehnlichkeit mit dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalidin zeigen.

Das Tetrabromphtalidein ist gegen wässriges Ammoniak sehr beständig und wird erst über 200° von ihm angegriffen. Der Röhreninhalt erscheint violett gefärbt und enthält sehr viel Bromphenol. Der Körper, welcher Veranlassung zur violetten Färbung ist, bildet sich in geringer und wechselnder Menge und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Einwirkung von Ammoniak auf die Phenolverbindung des Phenolphtalideins.

Bessere Resultate als das Phtalidein liefert die Phenolverbindung desselben. Erhitzt man diese Substanz mit der zehnfachen Menge wässrigen Ammoniaks sechs Stunden lang auf 150 bis 160° C., so bildet sich eine reichliche Ausscheidung gelblicher kurzer Nadeln, gemengt mit einzelnen runden Körnern. Das etwa 60 pC. der angewendeten Menge betragende Rohproduct wurde in heißem Aceton gelöst und krystallisirt daraus nach Wasserzusatz in hellgelben feinen Nadeln.

Alkoholisches Ammoniak wirkt ebenso. Ein Theil der Phenolverbindung mit 10 Th. wässrigem Ammoniak und 10 Th. Alkohol sechs Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, liefert eine hellroth-gelbe Flüssigkeit, welche beim Oeffnen der Röhre vorübergehend grün wird. Nach dem Eindampfen krystallisirt daraus dasselbe Product in hellgelben Nadeln. Diese Methode ist sicherer, als die zuerst beschriebene. Der Körper schmilzt bei 260°, ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist leicht löslich und wird durch Wasserzusatz zu einer siedenden Lösung leicht in Krystallen erhalten; in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er sehr schwer löslich. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; er ist eben so wenig in Salzsäure als in Wasser löslich. In Alkalien löst er sich farblos, in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer

Farbe; Wasser bewirkt in der Lösung nur einen geringen Niederschlag.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,1915 g gaben 0,5804 CO₂ und 0,0842 H₂O.

0,2886 g „ 16 com N bei 15,5° C. und 729,5 mm Barometerstand.

Diese Zahlen stimmen mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher zu hoch gefunden worden ist, auf ein Phtalidein, in welchem ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe vertreten ist.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ NO ₂	Gefunden
C	75,70	75,53
H	4,73	4,85
N	4,4	6,01.

Die Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

Kapitel VII. Oxydation des Tetrabromphenolphthaleins; von C. Schraube *).

Das Tetrabromphthalein des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benzinger **) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Körpers Phtalsäure nachweisen läßt, beruht offenbar die Bildung desselben auf einer Abspaltung der Phenolreste von der Phtalsäure, indem diese Reste sich gleichzeitig zu einer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1801. Ausgeführt im Winter 1876/77.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 755.