

hydrocymol ableitbarer Dipenten-Derivate nachgewiesen und ausführlich beschrieben habe. Darauf beziehen sich die im obigen Citat gemachten Bemerkungen über die eventuelle Möglichkeit des Aufbaues der isomeren Jodide aus zwei activen Componenten der Limonen-Reihe.

Die eben gegebene Interpretation der Beziehungen zwischen Limonen, beziehungsweise Dipenten-Derivaten und Terpin macht natürlich die Thatsache verständlich, weshalb man die Bildung activer Bihydrohalogen-Additionsproducte des Limonens nie beobachtet hat, während man doch active Limonenhydrochlor-Nitrolamine kennt. In letzteren werden nämlich stets asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen müssen, in ersteren — gemäss obiger Formulirung — nicht. Falls bei der Aufnahme von Halogenwasserstoff durch Limonen nicht beide Halogene an die Kohlenstoffatome treten, welche die Alkylgruppen tragen, ist aber, wie gesagt, die Möglichkeit optisch verschiedener Modificationen auch bei den Bihalogen-Derivaten sofort gegeben. Welche gegenseitige Stellung man den Halogenatomen in jenen Verbindungen zuzusprechen habe, war ja nun erst klarzustellen und deshalb hat mich gerade die Frage der physikalischen Isomerie bei den Bihydrohalogenderivaten der Terpene, wie auch aus den angeführten Citaten hervorgeht, vielfach beschäftigt.

Näher gedenke ich auf diese Dinge, nach wie vor, erst nach Abschluss zusammenhängender Experimentaluntersuchungen in den Annalen einzugehen.

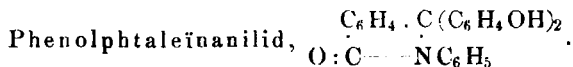
579. R. Albert: Phenolphtaleinänilid und Orcinphtaleinänilid.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 28. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 26, 2236) berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp über die Bildung eines farblosen Fluoresceinänilids, welches sich in Alkalien farblos mit der charakteristischen Fluorescenz des Fluoresceins löst.

Ich habe nun auf Veranlassung genannter Herren die Einwirkung von Anilin auf andere Phtaleine studirt und bisher beim Phenolphtalein und Orcinphtalein farblose Anilide erhalten, welche sich auch farblos in Alkalien lösen und sehr beständige Körper sind.



10 g Phenolphtalein wurden mit 40 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin ca. 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Anilin

durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Darauf wurde derselbe mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit Thierkohle gekocht und bis zur beginnenden Trübung das Filtrat mit Wasser versetzt. Kocht man nun auf, so fällt das Anilid in schönen glänzenden Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol bei 279° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, sowie in Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und färbt concentrirte Schwefelsäure röthlich. Die Lösung in Alkalien ist vollständig farblos und wird auch beim Kochen mit Alkalien keine Spaltung in Phenolphtaleïn bewirkt. Die Verbindung ist sehr beständig. So wird z. B. die alkoholische Lösung, mit 40procentiger Schwefelsäure versetzt, erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 160—170° unter Druck vollständig in Phenolphtaleïn und Anilin gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{19}NO_3$.

Procente: C 79.3, H 4.8, N 3.56.

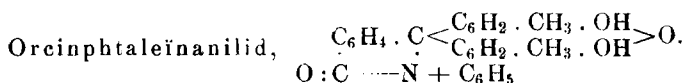
Gef. » » 79.3, » 5.2, » 3.7.

Dimethyläther Das Phenolphtaleïnanilid enthält 2 Hydroxylgruppen. 5 g desselben wurden in Holzgeistlösung mit 1.5 g Kali gekocht und sodann nach dem Erkalten etwa 4 g Jodmethyl zugegeben. Nach mehrstündigem Sieden am Rückflusskühler wurde mit Wasser verdünnt, etwas Alkali zugesetzt und so der Aether in weissen Flocken frei von Anilid gewonnen. Die Verbindung krystallisirt aus wenig Alkohol in schönen oktaëderartigen Gebilden vom Schmelzpunkt 192°. Beim Kochen mit Alkalien tritt keinerlei Zersetzung ein, ebensowenig beim Kochen mit verdünnten Säuren. Dies beweist, dass die Methylgruppen an zwei Phenolsauerstoffatome gebunden sind.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.8, H 5.46, N 3.3.

Gef. » » 79.6, » 5.8, » 3.4.



Dieses Product wird genau in derselben Weise dargestellt wie das Phenolphtaleïnanilid. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, löst sich zum Unterschied von Orcinphtaleïn in Alkalien vollkommen farblos, dagegen in concentrirter Schwefelsäure gelbroth. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bis 300° blieb die Substanz unverändert.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}NO_4$.

Procente: C 77.24, H 4.8, N 3.2.

Gef. » » 77.06, » 5.0, » 3.3.

Der Dimethyläther bildete sich leicht in der vorher für den Dimethyläther des Phenolphthaleins angegebenen Weise. Er ist schwer löslich in Holzgeist und krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Bis 300° erhitzt verändert er sich nicht.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}NO_4$.

Procente: C 77.75, H 5.38.

Gef. » » 77.64, » 5.4.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

580. Otto Fischer und Robert Albert: Ueber das *p*-Amidotriphenylmethan.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

O. Fischer und G. Fischer haben vor einiger Zeit¹⁾ den Nachweis geführt, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin mit dem *p*-Amidotriphenylmethan (von von Baeyer und Löhr aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzol gewonnen) identisch ist.

Durch Ueberführung des Amidotriphenylmethans in Cyantri-phenylmethan nach Sandmeyer und Verseifung dieses Cyanids wurde eine bei 161° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure gewonnen. Da diese Säure denselben Schmelzpunkt wie die Triphenylmethan-*o*-carbonsäure besitzt, während nach Oppenheimer (diese Berichte 19, 2028) die *p*-Triphenylmethancarbonsäure über dem Siedepunkt des Quecksilbers schmelzen soll, wurde diese Säure anfangs für die Orthosäure gehalten. Thatsächlich ist die aus dem Cyanid gewonnene Säure jedoch die noch unbekannte Triphenylmethan-*p*-carbonsäure. Die Ortho- und Parasäure haben nämlich fast denselben Schmelzpunkt. Die Orthotriphenylcarbonsäure schmilzt nach Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 52) bei 155—157°, nach Drory (diese Berichte 24, 2573) sintert sie bei 158° zusammen und schmilzt vollständig bei 162°, während die Paratriphenylmethancarbonsäure bei 161° schmilzt. Man kann daher beide Säuren nicht am Schmelzpunkt von einander unterscheiden. Leicht gelingt dies jedoch durch die Oxydation. Die Orthosäure giebt bekanntlich mit Chromsäure Diphenylphtalid, während wir die Parasäure leicht in Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure überzuführen vermochten.

Triphenylmethan-*p*-cyanid. Dieses Cyanid hatten O. Fischer und Fränkel (Ann. d. Chem. 241, 362) als unzersetzt

¹⁾ Diese Berichte 24, 723.