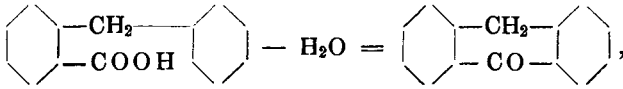
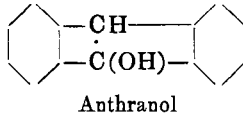


Da die *o*-Benzoylbenzoesäure bekanntlich leicht in Anthrachinon überführbar ist, so ist die Bildung des Anthranols aus Benzylbenzoesäure leicht verständlich



welches sich dann in



umlagert.

514. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Fluoresceïn-anilid II.

(Eingegangen am 15. October.)

Diese Berichte 26, 2236 theilten wir die Bildung eines farblosen Anilids des Fluoresceïns mit, welches in alkalischer Lösung die Fluorescenz des Fluoresceïns zeigt und leicht in farblose Dimethyl- und Diäthyläther überführbar ist. Hr. R. Albert (diese Berichte 26, 3077) fand dann bei einer auf unsere Veranlassung unternommenen Untersuchung, dass auch Phenolphtaleïn und Orcinphtaleïn solche un-gefärbte Anilide geben. Neuerdings wurde nun auch festgestellt, dass das Galleïn sich gegenüber dem Anilin ebenso verhält, wie Fluoresceïn.

Zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens der gefärbten Phtaleïne haben wir die Hypothese aufgestellt, dass das Fluoresceïn ein tautomerer Körper sei, dass man nämlich eine farblose Modification neben einer gefärbten, chinoïden Form annehmen müsse. Man kann demnach die Phtaleïne in drei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, welche solche farblose Phtaleïne umfasst, welche auch farblose einfache Abkömmlinge geben, nennen wir Leucophtaleïne. Dieselben besitzen wahrscheinlich die früher für die Phtaleïne angenommenen Formeln Baeyer's. Hierhin gehören Dimethylanilinphtaleïn, Phtalophenon, Fluoresceïn-anilid, Galleïn-anilid etc. Die zweite Gruppe bilden die chinoïden Phtaleïne, welche sowohl an und für sich als auch in ihren einfachen Abkömmlingen z. B. Salzen, Aether und einfachen Substitutionsproducten gefärbt sind. Typen dieser Phtaleïne sind Fluoresceïn und Galleïn, von welchen man eine farblose Modification noch nicht kennt. Endlich drittens die Tautophtaleïne, welche

farblos sind, aber gefärbte Salze geben, — Phenolphtaleïn, *p*-Diamidophthalphenon, Orcinphtaleïn —.

Wir haben nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob alle Phtaleïne tautomer sein können. Seit Entdeckung des farblosen Fluoresceïnanilids schien es möglich, ein farbloses Fluoresceïn zu finden. Wenn dies auch bisher nicht gelang, so haben wir jedoch die farblosen Aether desselben aufgefunden. Bei den Versuchen, diese Aether zu verseifen, trat wieder Umlagerung in gefärbtes Fluoresceïn ein.

Dimethyläther des Fluoresceïnanilids. Die Darstellung dieses schönen farblosen Körpers haben wir schon früher beschrieben. Derselbe ist sehr beständig und wird z. B. durch 24 stündiges Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure nur unvollkommen gespalten. Die vollkommene Abspaltung des Anilins tritt erst bei höheren Temperaturen ein. 3 g des Aethers wurden mit 20 g Eisessig und 20 g concentrirter Salzsäure während 6 Stunden auf 150 bis 160° unter Druck erhitzt. Im Rohr war nun eine rothe Lösung vorhanden. Es wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das abgespaltene Anilin mit Wasserdampf entfernt. Die zurückbleibende alkalische Lösung ist roth gefärbt und fluorescirt intensiv grün. Sie enthält Fluoresceïn. Ungelöst bleibt im Alkali ein röthlicher Körper. Derselbe enthält den Fluoresceïndimethyläther. Letzterer wurde durch Auflösen in siedendem Alkohol und Kochen dieser Lösung mit Thierkohle in feinen, rosettenförmigen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 198° erhalten. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Sie wird am leichtesten absolut farblos erhalten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von wenig Aether. In concentrirter Schwefelsäure zeigt der Fluoresceïndimethyläther grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird durch Mineralsäuren röthlich gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$.

Procente: C 73.3, H 4.4.

Gef. » » 72.7, » 4.57 (Subst. bei 140° getrocknet).

Spaltung des Fluoresceïnaniliddiäthyläthers. Dieser Aether wurde durch 6 stündiges Kochen von Fluoresceïnanilid, welches in Alkohol unter Zusatz der berechneten Menge Aetzkali gelöst war, mit überschüssigem Jodäthyl unter etwas Quecksilberdruck erhalten. Die Fluorescenz der Lösung verschwindet und nach dem Erkalten erhielt man den grössten Theil des Aethers sofort rein in schönen farblosen Prismen. Er krystallisirt mit Krystallalkohol, welchen er bei mehrstündigem Kochen bei 120° verliert. Schmelzpunkt 162—164°.

In concentrirter Schwefelsäure zeigt die Substanz grüne Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}NO_4$.

Procente: C 77.75, H 5.4, N 3.02.

Gef. » » 77.4, » 5.6, » 3.12.

Auch dieser Aether spaltet sich wie der entsprechende Methyläther, wenn man ihn unter Druck mit concentrirten Säuren behandelt. 4 g desselben wurden mit 20 g Eisessig und 20 g 40 procentiger Salzsäure 6 Stunden unter Druck auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt ist stark roth gefärbt. Derselbe wurde mit Wasser verdünnt und mit Alkali übersättigt, wobei gelbe Flocken ungelöst bleiben, dann wurde das gebildete Anilin durch Dampfstrom entfernt und die rückständige rothe Brühe filtrirt. Hierbei blieb 1.7 g eines gelben körnigen Productes zurück. Die alkalische Lösung schied mit Säuren etwa 1.5 g Fluoresceïn ab.

Der in Alkali unlösliche Rückstand wurde zunächst aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in farblosen spiessigen Krystallen erhalten, welche jedoch noch nicht rein waren und sich am Lichte röthlich färbten. Nur durch wiederholte Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von etwas Aether ist der Körper von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung zu befreien.

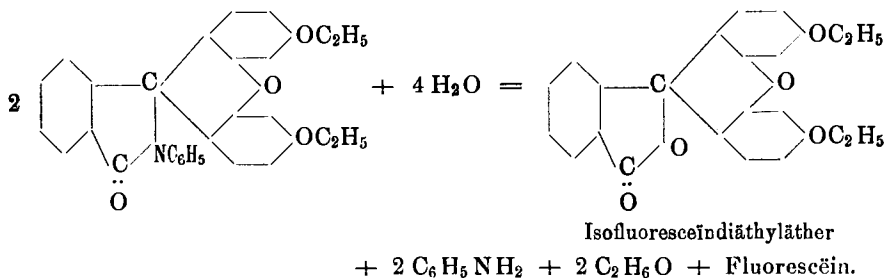
Man erhält den Aether so in farblosen, derben, vierseitigen Prismen vom Schmp. $181-182^{\circ}$; er färbt sich jedoch schon einige Grade unter dieser Temperatur gelblich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz gelblich mit lebhafter grüner Fluorescenz. Mineralsäuren färben die alkoholische Lösung des Aethers röthlich.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}O_5$.

Procente: C 74.23, H 5.16.

Gef. » » 74.04, » 5.22. (Substanz bei 110° getrocknet).

Der Process der Spaltung des Fluoresceïnänilidäthers ist demnach so zu formuliren:



Bekanntlich ist der von Baeyer erhaltene Fluoresceïn-diäthyläther gelb gefärbt und gehört daher wohl der chinoïden Form des Fluoresceïns an. Wir beabsichtigen letztere Annahme durch Spaltung des gelben Fluoresceïn-diäthyläthers zu begründen.

Phtalophenonanilid. Auch das einfachste Phtalein reagirt glatt und leicht mit Anilin. 1 Th. Phtalophenon wurde mit 2 Th. salzsaurem Anilin und 4 Th. Anilin etwa 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die dunkle Masse alkalisch gemacht und das Anilin abgetrieben. Der ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten. Er wurde in Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung schieden sich nach Behandlung mit Thierkohle schöne glashelle Prismen des Anilids vom Schmp. 189° ab.

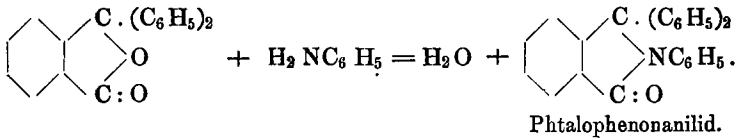
Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Es löst sich ungefärbt in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{19}NO$.

Procente: N 3.88.

Gef. » » 3.92.

Die Bildung des Anilids ergibt sich in folgender Weise:



Das Anilid ist sehr beständig gegen die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren. So blieb bei 8 stündigem Erhitzen desselben mit alkoholischer 30 proc. Schwefelsäure selbst noch bei 180° der grösste Theil unverändert.

Dagegen war beim Erhitzen des Anilids mit Eisessig und concentrirter Salzsäure auf 180° nach 2 Stunden alles Anilid in Phtalophenon und Anilin gespalten.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

515. Robert Albert: Ueber Phenolphtaleinanhydridanilid und Galleinanilid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Ich habe diese Berichte 26, 3077 mitgetheilt, dass Phenolphtalein mit Anilin und salzsaurem Anilin ein wohlcharakterisirtes Anilid bildet. Ich habe gefunden, dass das Phenolphtaleinanhydrid, ein Körper, welcher beim Extrahiren der Schmelze von Phenol,