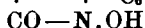
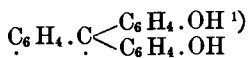


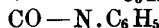
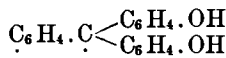
199. Richard Meyer und Kurt Lange: Über das Verhalten der Phthalein-anilide zu hydrierenden Agenzien.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Die Tatsache, daß das Phenolphthalein-oxim durch nascierenden Wasserstoff so leicht reduziert wird, ließ es wünschenswert erscheinen, das Verhalten ähnlich konstituierter Körper gegen hydrierende Agenzien kennen zu lernen. Dahin waren, wenn wir die Konstitution des Oxims richtig aufgefaßt haben, die Lacton-anilide zu rechnen:

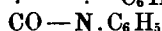
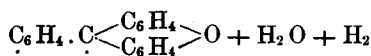


Phenolphthalein-oxim,

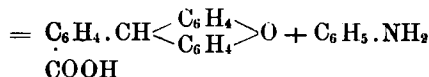


Phenolphthalein-anilid

Die mit mehreren Vertretern dieser Gruppe angestellten Versuche führten aber zu dem unerwarteten Ergebnisse, daß sie unter den Umständen, unter welchen Phenolphthalein-oxim quantitativ reduziert wird, fast ganz unangegriffen bleiben. Nur ein geringer Teil wurde verändert, aber unter Abspaltung von Anilin, z. B.:



Fluorananilid



Hydrofluoransäure.

Übrigens trat bei den Versuchen, neben dem Geruch nach Anilin, immer mehr oder weniger starker Ammoniakgeruch auf; das abgespaltene Anilin wurde also durch den nascierenden Wasserstoff z. T. weiter in Benzol und Ammoniak gespalten.

Diphenylphthalid. Das Anilid wurde dargestellt nach O. Fischer und E. Hepp²⁾. Beim Abdestillieren des überschüssigen Anilins wurde die Bildung einer kleinen Menge Diphenylamin beobachtet, welches durch Einwirkung des Anilins auf sein Chlorhydrat entstanden war. — 5 g Anilid wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 30 g Ätzkali und 35 g Zinkstaub 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht; darauf weitere 30 g Kali und 50 g Zinkstaub zugegeben und nochmals 12 Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann heiß vom Zinkstaub abfiltriert, der Alkohol abdestilliert der Rückstand mit Wasser verdünnt und aufgeköcht. Es resultierten

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **27**, 2793 [1894].

4.3 g einer krystallinischen, alkaliunlöslichen, stickstoffhaltigen Substanz, welche offenbar aus unverändertem Diphenylphthalid bestand, aber bei 134° schmolz, während der Schmelzpunkt des Anilids bei 189° liegt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle wurde der Schmelzpunkt schließlich auf 183° erhöht. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbliebene, von dem Anilid abfiltrierte alkalische Lösung gab beim Ansäuern einen geringen Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er den Schmp. 158°, war also Triphenylmethan-carbonsäure (Schmp. 162°). Die Menge des Rohproduktes betrug nur 0.5 g.

Fluoran. Das Anilid¹⁾ wurde unter ähnlichen Bedingungen hydriert wie das vorige. Aus 5 g wurden 4 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 252°, während das Ausgangsmaterial übereinstimmend mit der Angabe von Albert bei 242° schmolz.

Es wurde deshalb zur Sicherheit eine Analyse der zurückerhaltenen Substanz gemacht.

0.0848 g Sbst.: 0.2594 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1822 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 760 mm).

C₂₆H₁₇O₂N. Ber. C 83.2, H 4.5, N 3.7.

Gef. » 83.4, » 4.4, » 3.8.

Aus der alkalischen, von Alkohol befreiten Lösung wurde nahezu 1 g Hydrofluoransäure isoliert, welche durch den Schmp. 216°²⁾ sowie die Phthalidinreaktion identifiziert werden konnte.

Phenolphthalein. 6 g des nach R. Albert³⁾ dargestellten Anilids wurden mit alkoholischem Kali und Zinkstaub gekocht. In diesem Falle wurde selbstverständlich nur ein alkalilösliches Produkt erhalten. Dasselbe gab mit Natronlauge eine ganz schwache Rosafärbung; da auch diesmal während der Operation der Geruch nach Ammoniak und Anilin bemerkt wurde, so war offenbar eine kleine Menge Phenolphthalin entstanden. Das Hauptprodukt erwies sich aber nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch den Schmp. 279° und eine Stickstoffbestimmung als unverändertes Phenolphthaleinanilid.

0.1114 g Sbst.: 3.8 ccm N (19°, 757 mm).

C₂₆H₁₉O₃N. Ber. N 3.6. Gef. N 3.9.

¹⁾ R. Albert, diese Berichte **27**, 2793 [1894].

²⁾ Der Schmelzpunkt der Hydrofluoransäure ist von Baeyer (Ann. d. Chem. **212**, 350 [1882]) zu 214—217° angegeben worden, von R. Meyer und H. Hoffmeyer zu 226—228° (diese Berichte **25**, 1388 [1892]).

³⁾ Diese Berichte **26**, 3077 [1893].

Fluorescein. Das Anilid des Fluoresceins wurde von O. Fischer und E. Hepp entdeckt¹⁾. Nach ihren Angaben bildet es Blättchen oder flache Tafeln, welche sich bei 200° rot färben und ein rötliches Sublimat geben; in Alkali soll es sich farblos lösen, mit starker, grüner Fluorescenz. — Wir stellten das Anilid nach der von den Entdeckern gegebenen Vorschrift dar, und fanden alle ihre Angaben durchaus bestätigt, bis auf die letzte. Zwar erhielten auch wir zunächst ein in Alkali fluorescierendes Produkt; aber beim Umkrystallisieren wurde die Fluorescenz merklich schwächer. Um sie zu beseitigen, bedurfte es häufiger Krystallisationen aus Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle. Zwölfmalige Wiederholung dieser Operation lieferte endlich ein Präparat, welches sich in Natronlauge ohne Farbe und ohne jede Spur von Fluorescenz löste. Beim Erhitzen im Capillarrohr zeigte es das von den Entdeckern angegebene Verhalten. — Zwei Analysen bestätigten, daß wir zweifellos das Fluoresceinanilid in Händen hatten.

0.1098 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 0.6235 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 3.8 ccm N (22°, 758 mm). — 0.1780 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 766 mm).

C₂₆H₁₇O₄N. Ber. C 76.7, H 4.2, N 3.4.
Gef. » 76.5, 76.6, » 4.3, 4.3, » 3.7, 3.6.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich auch das ganz reine Anilid, in Übereinstimmung mit den Angaben der Entdecker, mit grüner Fluorescenz — vielleicht infolge einer geringen Spaltung.

Das Fluoresceinanilid ist im hiesigen Laboratorium mehrfach dargestellt worden, wobei jedesmal das oben geschilderte Ergebnis erzielt wurde.

Um jeden Zweifel an der Identität unseres Anilids mit dem von O. Fischer und E. Hepp auszuschließen, haben wir noch den Dimethyläther dargestellt. Er wurde durch den Schmp. 207—208° und die Analyse identifiziert.

0.1457 g Sbst.: 0.4113 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.2486 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 764 mm).

C₂₆H₁₅O₂N(OCH₃)₂. Ber. C 77.2, H 4.8, N 3.2.
Gef. » 76.9, » 4.7, » 3.4.

Der gleichfalls von uns dargestellte Diäthyläther schmolz bei 179—180°, während O. Fischer und E. Hepp den Schmp. zu 162—164° angeben. Um die Identität sicher zu stellen, haben wir ihn deshalb analysiert.

0.1218 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 4.8 ccm N (25°, 759 mm).

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2236 [1893]; **27**, 2790 [1894].

$C_{26}H_{15}O_2N(OC_2H_5)_2$. Ber. C 77.8, H 5.4, N 3.0.

Gef. » 77.5, » 5.4, » 3.4.

Der Versuch, das Anilid zu reduzieren, wurde wieder in derselben Weise ausgeführt wie in den früheren Fällen durch 24-stündiges Kochen mit einem sehr großen Überschuß von alkoholischem Kali und Zinkstaub. Eine Trennung des unveränderten Anilids oder des etwa entstandenen Hydrierungsproduktes war schwierig, da beide in Alkali, sowie in Alkalicarbonat löslich sind. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende alkoholische Lösung war anfangs farblos, färbte sich aber an der Luft gelb und nahm grüne Fluorescenz an. Es war also eine gewisse Menge Fluorescein gebildet. Der Hauptteil war aber wieder unverändertes Anilid, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt wurde. Da das Fluoresceinanilid keinen Schmelzpunkt hat, so mußte es durch die Analyse identifiziert werden.

0.0800 g Sbst.: 0.2262 g CO_2 , 0.0317 g H_2O . — 0.0588 g Sbst.: 2.0 cem N (20°, 749 mm).

$C_{26}H_{17}O_4N$. Ber. C 76.7, H 4.2, N 3.4.

Gef. » 77.1, » 4.4, » 3.8.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

200. Otto Hahn: Ein neues Zwischenprodukt im Thorium.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1907.)

Über die Eigenschaften des Radiothors und speziell seine Stellung zum Thorium sind in letzter Zeit eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen. In meiner ersten zusammenfassenden Mitteilung¹⁾ über das Radiothorium habe ich die Wahrscheinlichkeit betont, daß dieses ein Zerfallsprodukt des Thoriums sei, daß das Thorium selbst wohl keine Strahlen aussende und die Aktivität des gewöhnlichen Thoriums nur vom Radiothor und dessen Zerfallsprodukten herrühre. Um dieses anzudeuten, habe ich auch den Namen Radiothorium für das stark aktive Produkt gewählt.

Die Arbeiten von G. A. Blanc²⁾, sowie von Elster und Geitel³⁾ bestätigten und vervollkommneten die Erkenntnis der radioaktiven Eigenschaften des Radiothors und ihrer Übereinstimmung mit denen

¹⁾ Jahrbuch d. Radioactiv. u. Elektron. **3**, 330.

²⁾ Chem. Zentralblatt **1906**, II, 1107.

³⁾ Phys. Ztschr. **1906**, 445.