

Phenylverbindung über. Der nachstehende Vergleich läßt den Erfolg der Konzentrierung an RaD erkennen.

I.	Sulfat aus dem Rückstande ¹⁾ 3 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	15	Uran	Einheiten	
		Sulfat aus dem Rückstande 6 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	36	»	
			Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der	Abscheidung	2	»
				Sulfat aus der Phenylverbindung 6 Wochen nach der	Abscheidung	0.8
II.	Sulfat aus dem Rückstande ¹⁾ 3 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	23	Uran	Einheiten	
		Sulfat aus dem Rückstande 6 Wochen nach der Ab-	Abscheidung	42	»	
			Sulfat aus der Phenylverbindung 3 Wochen nach der	Abscheidung	7	»
				Sulfat aus der Phenylverbindung 6 Wochen nach der	Abscheidung	0.5

Wenn auch diese Zahlen wegen der nicht berücksichtigten Menge von RaE₁ und RaE₂ keine absolute Gültigkeit besitzen, so beweisen sie doch, daß in dem nicht in die Phenylverbindung übergeführten Teil, also im Rückstande, das Aktivität erzeugende Prinzip, und als solches kann nur RaD in Betracht kommen, sehr wesentlich konzentriert auftritt. Behandelt man den Rückstand abermals als Chlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Benzol, so tritt unter Beteiligung des Luftsauerstoffes eine intensiv fuchsinrote Färbung auf, die durch Feuchtigkeit zerstört wird.

Es wird die Aufgabe unserer nächsten Arbeit sein, dieses Gebiet in den hier gegebenen Richtungen genauer zu erforschen.

330. Hans Meyer: Zur Phenolphthalein-Frage.

(Eingegangen am 8. Mai 1907.)

Die Ermittlung der Konstitution der Phenolphthaleinsalze und der als chinoid angesehenen Derivate dieser Substanz scheint trotz der großen Mühe, welche von den verschiedensten Seiten hierauf verwendet wurde, ihrer definitiven Lösung noch recht fern zu sein.

Hieran können meines Erachtens auch die letzten einschlägigen Arbeiten von Green und King²⁾ einerseits, sowie von R. Meyer und Marx³⁾ andererseits nicht viel ändern.

¹⁾ nach möglichster Entfernung von RaF.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2365 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 1437 [1907].

Green und King glauben durch Esterifizierung von Phenolphthalein mittels Salzsäure und Alkohol einen chinoiden Ester erhalten zu haben.

Im wesentlichen war ihr Verfahren das Folgende: Phenolphthalein wurde in Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit siedend heiß mit Chlorzink gesättigt und ein Strom von Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Eingießen in kaltes, schwach angesäuertes Wasser wurde so ein glänzend scharlachroter, voluminöser Niederschlag erhalten, der rasch abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Da derselbe schon durch Wasser und noch schneller (in wenigen Minuten!) in Berührung mit Alkohol vollständig entfärbt wird, wurde er so rasch als möglich durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknet und dann unverzüglich die Methoxylbestimmung vorgenommen. Das in der Substanz noch vorhandene Wasser wurde im Reste der Probe ermittelt.

Wenn man bedenkt, wie hartnäckig Alkohol unvollständig getrockneten Substanzen anhaftet, wenn man sich ferner vergegenwärtigt, wie gering die Menge Alkohol ist, die 4 % Methylgehalt entspricht, so wird man, namentlich auch im Hinblick auf die eigenartige Darstellungsweise der Substanz, den geschilderten Versuch nicht für einwandfrei erklären können.

Es sei gestattet, bei dieser Gelegenheit auf die analogen Beobachtungen, welche von J. Herzig und Hans Meyer bei der Untersuchung des Sparteins¹⁾ gemacht wurden, zu verweisen.

Richard Meyer und Marx haben aus dem Silbersalz des Tetra-bromphenolphthaleins mit Äthyljodid einen Körper erhalten, den sie auf Grund der Brombestimmung für identisch mit dem chinoiden Ester von Nietzki und Burckhardt erklären: aber weder der Schmelzpunkt, noch die Eigenschaften der beiden Produkte stimmen im mindesten überein.

Besonders auffallend ist die von R. Meyer und Marx an ihrem Körper beobachtete enorme Labilität: Beim Aufbewahren, Schmelzen, Umkrystallisieren aus Alkohol, ja selbst aus dem so indifferenten leichtflüchtigen Petroleumbenzin, entsteht aus demselben der Lactonäther.

Nietzkis Äther aber läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und zu dem chinoiden Monoäthyläther verseifen.

Nach R. Meyer und Marx versagt bei dem neu dargestellten und dem Lactonäther die Zeiselsche Äthoxylbestimmung; der »gelbe«

¹⁾ Monatsh. für Chem. **16**, 601 [1895].

Äther lieferte 8 %, der »farblose« 1.8 %, statt der berechneten 13 % Äthoxyl. »Ein Grund für diesen Mißerfolg war nicht aufzufinden.«

Einige von mir daraufhin angestellte Versuche dürften indessen geeignet sein, letzteren Umstand zu erklären.

Löst man Tetrabrom-phenolphthalein in überschüssiger Kalilauge, einerlei, ob bis zur rasch erreichbaren Wiederentfärbung oder bloß bis zur klaren, violettgefärbten Lösung, und schüttelt andauernd mit Dimethylsulfat resp. Diäthylsulfat, so entstehen in sehr guter Ausbeute die Lactondialkyläther, welche aus Alkohol, oder noch besser aus Eisessig, leicht vollständig gereinigt werden können.

Die so erhaltenen Substanzen gaben nun bei der Alkoxybestimmung vollkommen entsprechende Resultate.

0.410 g Dimethyläther lieferten 0.274 g Jodsilber.

CH_3O . Ber. 9.3. Gef. 8.8.

Dieser noch nicht beschriebene Äther bildet schöne, glänzende, farblose Krystalle vom Schmp. 205—206°; er ist in den Alkoholen schwer, in heißem Eisessig leicht löslich.

0.401 g Diäthyläther gaben 0.270 g Jodsilber.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Ber. 13.0. Gef. 12.9.

Selbstverständlich wurde, wie dies schon in zahlreichen Fällen¹⁾ für die Ausführung der Bestimmung bei schwer löslichen Substanzen vorgeschrieben worden ist, Essigsäureanhydrid resp. Eisessig zur Jodwasserstoffsäure hinzugefügt.

Unterläßt man diese primitive Maßregel, so kommt die Substanz natürlich nicht in die unbedingt notwendige innige Berührung mit der Säure, und die Reaktion wird ins endlose verzögert.

Beispielsweise gaben 0.307 g Diäthyläther, ausschließlich mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, nach einstündigem Kochen nur 0.021 g Jodsilber; auf Zusatz von Eisessig und Anhydrid zur wieder erkalteten Flüssigkeit in einer Stunde noch 0.181 g Jodsilber.

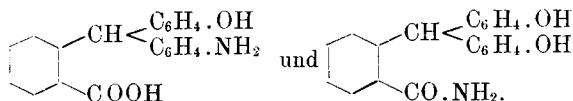
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Ber. 13.0. Gef. ohne Zus. 1.3, mit Zus. zus. 12.6.

Sollten R. Meyer und Marx, was man hiernach fast glauben muß, die Bestimmungen in ungeeigneter Weise ausgeführt haben, so wäre dadurch ihr Mißerfolg erklärt; sind sie aber richtig vorgegangen, dann können ihnen nicht jene Substanzen vorgelegen haben, die sie dargestellt zu haben glauben.

¹⁾ Siehe z. B. Herzig, *Monatsh. für Chem.* **9**, 544 [1888]. — Pomeranz, *Monatsh. für Chem.* **12**, 383 [1891]. — Goldschmiedt und Knöpfer, *Monatsh. für Chem.* **20**, 743 [1899]. — Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1199 [1902]. — Wolf, Hans Meyer, *Anal. u. Konst.-Best. org. Verb.* S. 494 [1903]. — Grafe, *Monatsh. für Chem.* **25**, 1019 [1904]. — Boyd und Pitman, *Journ. Chem. Soc.* **87**, 1255 [1905].

R. Meyer und Gilkin berichten in demselben Hefte der »Berichte« auch noch über Versuche, die das Reduktionsprodukt des sog. Phenolphthalein-oxims betreffen.

Sie diskutieren für dieses Derivat die Formeln:



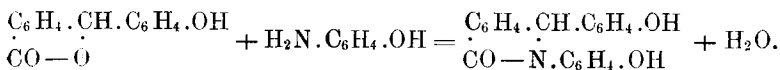
Nach der Ansicht von R. Meyer könnte ein nach der ersteren Formel konstituierter Körper durch alkalische Alkylierung nicht zwei Alkylreste aufnehmen. Beim Vorhandensein von überschüssigem Alkali könne Dimethylsulfat Carbonsäuren nicht verestern.

Diese Ansicht kann durch nichts motiviert werden, und tatsächlich sind ja auch zahlreiche Fälle von derart durchgeführten Alkylierungen in der Literatur beschrieben worden. Es genügt wohl, auf die einschlägigen Arbeiten von Graebe¹⁾, Hans Meyer²⁾, Haller und Guyot³⁾, Werner und Seybold⁴⁾, sowie namentlich auch Hans von Liebig⁵⁾ hinzuweisen: letzterer hat ja bekanntlich gezeigt, daß das *m*-Dioxytriphenyllessigsäurelacton nur auf diese Weise in den Dimethoxytriphenyllessigsäureester verwandelt werden kann.

R. Meyer und Gilkin hätten sich übrigens ihre Versuche, die Konstitution des in Rede stehenden Körpers aufzuklären, ersparen können, denn diese Frage ist bereits gelöst, und das Reduktionsprodukt ist sogar synthetisch erhalten worden, wie aus meiner Arbeit⁶⁾ »Über die Konstitution des Phenolphthaleins« hervorgeht.

Hr. R. Meyer hat über diese Arbeit selbst in seinem »Jahrbuch« ausführlich referiert.

Die betreffende Stelle lautet⁷⁾ in Hrn. R. Meyers eigenen Worten: »H. Meyer stellte den Körper aus *p*-Oxyphenylphthalid und *p*-Amidophenol synthetisch dar und gab ihm auf Grund dieser Bildungsweise die Formel C₂₀H₁₅NO₃; Konstitution und Synthese formuliert er:



Dieser Schlußfolgerung kann man zustimmen.«

Prag, Chem. Laborat. der deutschen Universität.

1) Ann. d. Chem. **340**, 208 [1905]. 2) Diese Berichte **37**, 4145 [1904].

3) Bull. Soc. Chim. **31**, 984 [1904]. 4) Diese Berichte **37**, 3658 [1904].

5) Diese Berichte **37**, 4034 [1904].

6) Monatsh. für Chem. **20**, 337 [1899].

7) Jahrbuch der Chemie. **1899**, 404.