

p-Kresol dargestellt. Es krystallisirt in dünnen Prismen und schmilzt bei 106°, ähmt im Uebrigen dem Oxydiphenylessigsäurelacton.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₂O₂.

Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.08, » 5.33.

Die zugehörige

Phenyl-*p*-Kresylessigsäure, $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 \text{CH} \cdot \text{COOH}$,

wurde analog der Oxydiphenylessigsäure dargestellt. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 118° und ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₄O₃.

Procente: C 74.38, H 5.78,

Gef. » » 74.03, » 6.07.

Org. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

204. George F. Jaubert: Ueber das Phenolnaphtaleïn.

(Eingegangen am 27. April.)

Vor 12 Jahren versuchte A. Terrisse¹⁾, ob man nicht aus der Naphtalsäure (1:8-Naphtalindicarbonsäure) und den Phenolen phtaleïnähnlich constituirte Körper darstellen könne und vielleicht noch durch weitere Condensation zu gemischten Oxyanthrachinonen gelangen werde. Bei diesen Versuchen ergab sich jedoch, dass die Naphtalsäure auf das gewöhnliche Phenol weder mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure noch von Zinkchlorid oder Zinnchlorid, weder bei 130° noch bei höherer Temperatur reagirte. Dagegen wirkte die Naphtalsäure auf Resorcin bei ca. 240—260° ein und gab einen in Alkalien mit prachtvoller Fluorescenz löslichen Körper. Spätere Versuche mit Hydrochinon, Phloroglucin, Brenzcatechin und Pyrogallol ergaben nur negative Resultate.

Weitere Versuche zur Darstellung des Phenolnaphtaleïns wurden im Sommersemester 1892 im Genfer Universitätslaboratorium von Hrn. Dr. Rabinerson angestellt, es gelang ihm jedoch nicht, bessere Resultate zu erhalten.

Die Angabe von Terrisse kann ich nur bestätigen. Naphtalsäureanhydrid wirkt auf Phenol nicht ein, wenn concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder Zinnchlorid als Condensationsmittel zur Anwendung kommen, wird aber Aluminiumchlorid angewendet, so erhält man mit grosser Leichtigkeit das gesuchte Phenolnaphtaleïn.

¹⁾ André Terrisse: Ueber die Einwirkung der Naphtalsäure auf Resorcin. Inaug.-Diss. Würzburg 1883. S. a. Ann. d. Chem. 227, 133.

In Gegenwart von Aluminiumchlorid wirkt auch die Naphtalensäure auf Dimethylanilin ein unter Bildung eines grünen Farbstoffes — anscheinend ein Dimethylanilinnaphtalein. — Diesen Farbstoff hoffe ich später eingehend studiren zu können, vorläufig werde ich nur die Resultate über Phenolnaphtalein mittheilen.

Phenolnaphtalein wurde folgendermaassen dargestellt: 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g Aluminiumchlorid wurden in einem Rührzylinder gut zusammengemischt und im Oelbad auf 160° erhitzt. — Bald tritt eine heftige Salzsäure-Entwicklung ein, die Masse schäumt, wird dünnflüssig und nimmt eine gelbgrüne Farbe an. — Nach einigen Stunden wird die Schmelze fester und nimmt nach und nach die rothe Farbe mit grünem Reflex der Phenolnaphtaleinschmelze an. Nach ca. 7 Stunden wird die noch heisse Schmelze in Wasser gegossen und mit viel Wasser gekocht, um das unveränderte überschüssige Phenol zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird dann in verdünnter Natronlauge in der Hitze gelöst. Die tiefrothe Lösung wird filtrirt und nach dem Erkalten das Phenolnaphtalein mit Salzsäure gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt 25 g. Das rohe Product ist schon ziemlich rein, doch nicht aschenfrei und enthält stets eine gewisse Menge von Aluminiumsalzen. Um das Phenolnaphtalein aschenfrei zu erhalten, wird das trockene rohe Product mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibt das Naphtalein in Form von amorphen Krusten zurück. Das amorphe Phenolnaphtalein schmilzt bei 120° unter partieller Zersetzung. Das amorphe Product gab schon richtige Zahlen bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}O_4$.

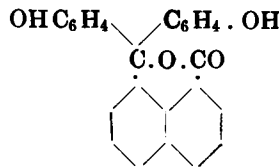
Procente: C 78.34, H 4.35.

Gef. » » 77.80, » 4.95.

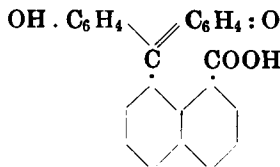
Um das Phenolnaphtalein in krystallinischem Zustande zu erhalten, verfährt man wie folgt. Das trockne rohe Phenolnaphtalein wird in absolutem Alkohol gelöst und mit seinem halben Gewicht Thierkohle einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die alkoholische Lösung filtrirt, der Rückstand mit heissem Alkohol gewaschen. Die gesammten Filtrate werden auf dem Wasserbade etwas eingedampft und dann mit viel Wasser versetzt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Phenolnaphtalein als mikrokrystallinisches weisses Pulver abgeschieden. Das krystallinische Phenolnaphtalein schmilzt über 200° unter Verkohlung und Entwicklung von Phenoldämpfen.

Das Phenolnaphtalein ist so gut wie unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Es löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Die Farbe spielt mehr ins Blau wie diejenige der alkalischen Lösung des Phenolnaphtaleins.

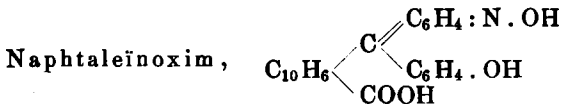
Das Phenolnaphtalein besitzt folgende Formel:



Die rothen Salze werden nach der Bernthsen'schen Auffassung durch folgende Formel ausgedrückt:



Phenolnaphtaleinchlorid. Phosphorpentachlorid reagirt sehr leicht mit Phenolnaphtalein unter Bildung des Chlorids $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Diese Verbindung, welche ich nicht eingehender untersucht habe, wurde folgendermaassen dargestellt: Theoretische Mengen von bei 100° getrocknetem Phenolnaphtalein und Phosphorpentachlorid werden zusammengemischt und im Oelbad auf 150° 5 Stunden erhitzt. Dann wird die Schmelze auf Eis gegossen und mit Soda in der Hitze extrahirt. Der unlösliche Rückstand wird aus Alkohol oder Aether krystallisirt. Kleine Nadeln. Schmp. 180° .



Nach Friedländer¹⁾ sollen solche Phtaleine mit Hydroxylamin reagiren, deren Uebergang in ein »chinoïdes« Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag sich erkennen lässt. Das ist der Fall für das Phenolnaphtalein und in der That reagirt es mit Hydroxylamin genau wie das Phtalein des Phenols. Nach den Angaben von Friedländer²⁾ sind wir folgendermaassen verfahren:

Eine alkalische Lösung von Phenolnaphtalein wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war die rothe Farbe der Phenolnaphtaleinlösung verschwunden und hatte einer gelbbraunen Platz gemacht. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit Essigsäure gefällt. So erhält man das Phenolnaphtaleinoxim in Form von blassgelb gefärbten Flocken, welche durch Auf-

¹⁾ Friedländer, diese Berichte 26, 2258.

²⁾ Friedländer, diese Berichte 26, 172.

lösen in verdünnter Natronlauge und Fällern mit Essigsäure gereinigt wurden.

Das Phenolnaphtaleinoxim bildet ein kaum gefärbtes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 220°.

Das Phenolnaphtaleinoxim ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Eisessig, noch weniger in Alkohol. Es löst sich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}O_4N$.

Procente: N 3.65.

Gef. » » 3.30.

Rom, Istituto Chimico della R. Università, April 1895.

205. P. Jannasch und E. v. Cloedt: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

[XI. Mittheilung].

(Eingegangen am 28. April).

Die Trennung des Wismuths, Bleis und Mangans von Quecksilber.

1. Trennung von Wismuth und Quecksilber.

Die quantitative Trennung der oben genannten Metalle erfolgte im Allgemeinen nach den schon in früheren Abhandlungen ausführlich besprochenen Grundlagen, im Besondern nach den in allerletzter Zeit gewonnenen Erfahrungen¹⁾. Als Ausgangspunkt für 1) verwendeten wir reines metallisches Wismuth und Quecksilberoxyd. Die davon abgewogenen Mengen werden in einer Porzellanschale (bedeckt) mit 10 ccm conc. Salpetersäure und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, worauf man diese Flüssigkeit in eine Mischung von 25—30 ccm conc. Ammoniak, 25 ccm 3—4 proc. Wasserstoffsuperoxyd und 50 ccm Wasser langsam eingießt. Unter lebhaftem Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgas fiel das Wismuth als fahlgelber flockiger Niederschlag von Hyperoxydhydrat aus, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe wurde später auf dem Filter mit verdünnter erwärmter Salpetersäure aufgelöst, nochmals wie vorhin gefällt, filtrirt und im Platintiegel als Wismuthoxyd gewogen (cf. a. a. O. S. 2228).

Da wir zur Fällung des Wismuths ein durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigtes Wasserstoffsuperoxyd²⁾ genommen hatten,

¹⁾ Diese Berichte 27, 2227 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302.

²⁾ Wolfenstein, diese Berichte 27, 3307.