

ausgeführten Analysen die Destillate nach Zusatz überschüssiger *n*-Natronlauge eingedampft worden waren, wobei ein Anziehen saurer Gase aus der Laboratoriumsatmosphäre nicht leicht völlig ausgeschlossen werden kann, so versuchten wir dieses Eindampfen zu umgehen. Es fragte sich: kann man freie Benzoësäure, in der Verdünnung, wie sie bei den Benzoylbestimmungen direct erhalten wird, mit genügender Genauigkeit durch  $\frac{1}{10}$ -*n*. Barytwasser titriren?

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurden 1.2134 g reine Benzoësäure in Wasser zu 500 ccm gelöst und mit der Lösung folgende Versuche gemacht.

1. 10 ccm Lösung = 0.0243 g  $C_7H_6O_2$  wurden auf 100 ccm verdünnt. Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthaleïn ergab 0.0244 g  $C_7H_6O_2$ .

2. 50 ccm = 0.1213 g  $C_7H_6O_2$ , auf 500 ccm verdünnt, gaben 0.1208 g  $C_7H_6O_2$ .

3. 100 ccm = 0.2426 g  $C_7H_6O_2$ , auf 1000 ccm verdünnt, gaben 0.2441 g  $C_7H_6O_2$ .

Die Genauigkeit war demnach hinreichend, weshalb die Bestimmungen dann auch in der vereinfachten Form ausgeführt wurden. In Folge des höheren Molekulargewichtes der Benzoësäure kommen die Analysenfehler im Endergebniss etwas stärker zum Ausdrucke, als bei den Acetylbestimmungen. Trotzdem waren die bei der Untersuchung der Benzoylderivate von 1.3.6-Trioxynaphtalin und seines Polymerisationsproductes erhaltenen Resultate<sup>1)</sup> für die Zahl der vorhandenen Benzoylgruppen vollkommen entscheidend.

Braunschweig, Technische Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

**687. Richard Meyer und Hermann Pfothner:**  
**Ueber wechselseitigen Austausch aromatischer Complexe.**

(Eingegangen am 21. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei einer Darstellung von Brenzcatechinphthaleïn<sup>2)</sup> sollte das erhaltene Product auf eine etwaige Beimengung von Phtalsäure untersucht werden, weshalb eine Probe im Reagensglase mit Resorcin erhitzt wurde. Es resultirte eine braungelbe Schmelze, deren Alkalilösung zwar noch die für Brenzcatechinphthaleïn charakteristische Blau-

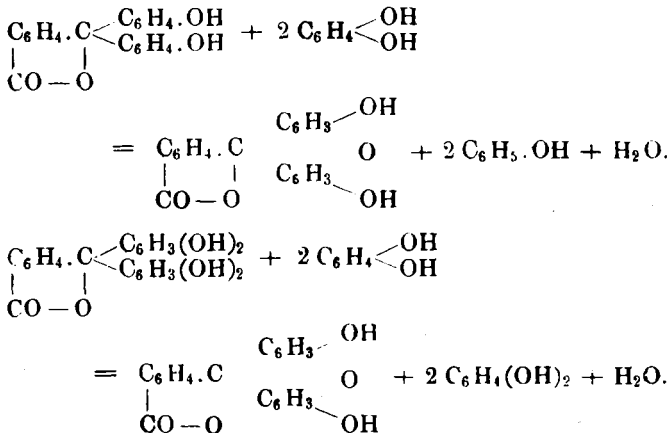
<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Mit einer Untersuchung dieses Körpers sind wir beschäftigt.

färbung zeigte, zugleich aber lebhaft grüne Fluorescenz. Da indessen Resorcin nicht nur mit Phtalsäure fluorescirende Producte liefert, so konnte der Beweis für die Anwesenheit dieser Säure nicht als bindend gelten. Andererseits wurde erst vor einiger Zeit gefunden, dass ein Phtalein, nämlich Gallein, mit Phtalsäureanhydrid eine dem Fluorescein ähnliche Substanz liefert<sup>1)</sup>. Es war deshalb denkbar, dass die »Fluoresceinreaction« auch in unserem Falle auf eine andere Ursache als die Condensation von Phtalsäure und Resorcin zurückzuführen war.

Um der Sache näher zu kommen, wurde zunächst im Reagenrohr reines Phenolphtalein mit Resorcin zum Kochen erhitzt. Auch hier erhielten wir Fluoresceinreaction, während andererseits die rothe Farbe der alkalischen Phenolphtalein-Lösung nicht zum Verschwinden zu bringen war. Der Versuch wurde darauf mit unzweifelhaft reinem Brenzcatechinphtalein wiederholt. Das Ergebniss war dasselbe wie beim ersten Mal. Als aber Hydrochinonphtalein mit Resorcin geschmolzen wurde, blieb die Fluoresceinreaction aus, und die alkalische Lösung der Schmelze zeigte unverändert die für das Hydrochinonphtalein charakteristische Violettfärbung.

Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dass beim Verschmelzen von Phenolphtalein und Brenzcatechinphtalein mit Resorcin in Wahrheit Fluorescein entsteht. Dabei müssen 2 Phenol-, bezw. Brenzcatechin-Reste durch je 2 Resorcinreste ersetzt werden, unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Schliessung des Pyroninges:

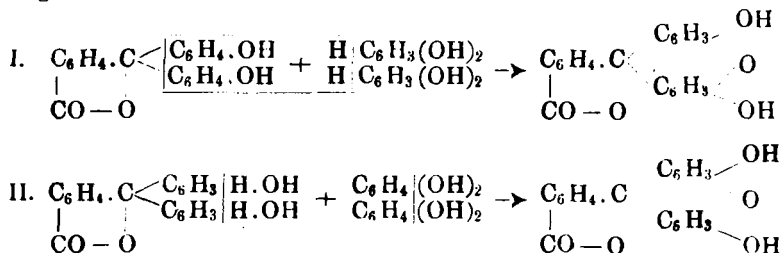


In der That konnte bei dem zweiten Vorgange die Abspaltung von Brenzcatechin nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> R. Meyer, diese Berichte 36, 1561 [1903].

Das Hydrochinonphtalein unterscheidet sich von den beiden anderen Phtaleinen dadurch, dass es den Pyronring bereits enthält. Es konnte hiernach kaum bezweifelt werden, dass dieses Atomgebilde bei den beobachteten Reactionen eine entscheidende Rolle spielt. Die Anwesenheit des Pyronringes erhöht die Stabilität des Moleküls, und die Entstehung der beständigeren Verbindung aus den weniger beständigen erscheint vom Standpunkte der chemischen Statik einigermaassen verständlich. Es liegt dann freilich die Folgerung nahe, dass diese Umsetzungen umkehrbar sein sollten. Die Thatsache, dass Phenolphtalein nicht vollständig in Fluorescein übergeführt werden konnte, welche sich auch bei den Versuchen in grösserem Maassstabe bestätigte, schien in der That auf den Eintritt eines Gleichgewichtes hinzudeuten. Aber einerseits gelang es beim Brenzcatechinphtalein, die vollständige Umsetzung herbeizuführen; andererseits zeigte ein directer Versuch, dass fertiges Fluorescein auch bei lang andauerndem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss an Phenol keine Spur von Phenolphtalein liefert. Eine Umkehrbarkeit des Processes konnte also durch den Versuch nicht nachgewiesen werden.

Der Austausch von an Kohlenstoff gebundenen, aromatischen Complexen gegen andere Complexe derselben Art ist unseres Wissens in dieser Weise noch nicht beobachtet. Es erscheint aber nicht unmöglich, den festgestellten Thatsachen noch eine etwas andere Deutung zu geben. Man könnte sich vorstellen, dass nicht der Phenol- oder Brenzcatechin-Rest als solcher gegen den Resorcinrest ausgetauscht wird, sondern nur die Hydroxylgruppen des Brenzcatechins, oder beim Phenolphtalein die Hydroxylgruppen und je ein Kernwasserstoffatom gegen die Hydroxylgruppen des Resorcins. Danach würde die Umsetzung beim Phenolphtalein entweder im Sinne des folgenden Schema I oder aber nach II verlaufen:



Die zweite Auffassung erscheint vielleicht wenig wahrscheinlich, jedoch ganz unberücksichtigt darf sie wohl nicht bleiben. Da man aber in beiden Fällen dasselbe Fluorescein erhält, so lässt sich ohne weiteres zwischen I und II nicht entscheiden. Eine Möglichkeit hierzu würde sich bieten, wenn man die in Betracht kommenden

Phenolcomplexe durch Einführung substituierender Gruppen gewissermaassen zeichnete, wie es gelegentlich bei ähnlichen Fragen geschehen ist. Würde man z. B. Phenol- oder Brenzcatechin-Phtalein statt mit Resorcin mit 2.4-Dibromresorcin verschmelzen, so müsste man, im Falle eines glatten Verlaufes der Reaction, nach I Eosin erhalten, nach II dagegen wieder Fluorescein. Wir konnten bisher nur einen Reagensglasversuch in dieser Richtung anstellen, nach dessen Ausfall in der That Eosin zu entstehen scheint. Die Frage muss aber noch eingehender untersucht werden, womit wir eben beschäftigt sind. Dabei wird zugleich auf die Möglichkeit Rücksicht zu nehmen sein, dass vielleicht die Reactionen I und II neben einander verlaufen; in diesem Falle müssten Eosin und Fluorescein zugleich gebildet werden. Selbstverständlich könnte man die Zeichnung des Resorcinrestes auch durch andere Substituenten bewirken und beispielsweise Phenolphtalein mit Orcin verschmelzen, u. s. f.

Die Reaction, über welche hier berichtet wird, scheint einer weiteren Ausdehnung fähig zu sein. Einige orientirende Versuche haben gezeigt, dass *p*-Rosanilin, Aurin, Michler'sches Keton etc. beim Verschmelzen mit Resorcin, sowie auch mit den alkylirten *m*-Aminophenolen gleichfalls in andere, meist fluorescirende Verbindungen übergeführt werden. Wir behalten uns vor, über diese Umsetzungen weiter zu berichten. Vorläufig sei nur erwähnt, dass beim Erhitzen von *p*-Rosanilin mit Resorcin die Abspaltung von Anilin nachgewiesen wurde.

#### Spezieller Theil.

1. Phenolphtalein und Resorcin. 5 g Phenolphtalein und 15 g Resorcin wurden im Oelbade auf 180—200° erhitzt, und von Zeit zu Zeit durch Glasstabproben, welche in Natronlauge gebracht wurden, der Fortgang der Umsetzung beobachtet. Die Operation wurde so lange im Gang erhalten, bis die Fluorescenz die Rothfärbung bedeutend übertraf, beispielsweise 48 Stunden. Auch mit einem grösseren Ueberschuss an Resorcin konnte vollständige Umsetzung nicht erreicht werden. Es wurde nun das unveränderte Resorcin mit dem abgespaltenen Phenol im Vacuum abdestillirt; als dann die Schmelze noch heiss aus dem Gefässe gebracht wurde, erkaltete sie zu einer spröden, gelbbraunen Masse. Es gelang nicht, aus dieser reines Fluorescein zu gewinnen, auch die Acetylirung und Benzoylirung des Productes führten nicht zu reinen Körpern. Mit besserem Erfolge versuchten wir das entstandene Fluorescein als Eosin zu charakterisiren. Zu diesem Zwecke wurde die nach dem Abtreiben der Phenole zurückgebliebene Masse gepulvert, in Alkohol gelöst und dann so lange Brom hinzugetropf, bis ein bleibender intensiver Bromgeruch das

Ende der Reaction anzeigte. Die dunkelbraune Farbe der Lösung schlug dabei in Rothbraun um. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wodurch das Roh-Eosin zunächst als schmutzig braune Masse ausfiel. Es wurde abfiltrirt, getrocknet, in Alkohol gelöst, die Lösung mehrere Stunden mit Thierkohle gekocht und diese Operationen noch zwei Mal wiederholt. Das so erhaltene Product war zwar noch nicht rein genug, um es zum Krystallisiren zu bringen, es gab sich aber schon durch die Farbe und Fluorescenz seiner Lösungen als Eosin zu erkennen. Die Seidenfaser färbte es in der für Eosin charakteristischen Weise. Durch Natriumamalgam wurde die alkalische Lösung unter Bildung von Fluorescein entfärbt; auf Zusatz von Ferricyankalium trat dann sofort intensive Fluoresceinreaction ein.

Der bestimmte Nachweis, dass Eosin vorlag, wurde durch Umwandlung in das Acetat geführt. Das aus dem Roh-Eosin mittels Essigsäureanhydrid erhaltene und in der üblichen Weise isolirte Product wurde zuerst durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, darauf durch mehrmaliges abwechselndes Umkrystallisiren aus Benzol und Chloroform gereinigt. Es wurde so in schwach-röthlichen Kryställchen erhalten.

0.0706 g Sbst.: 0.0720 g AgBr.

$C_{20}H_6O_5Br_4(C_2H_3O)_2$ . Ber. Br 43.7. Gef. Br 43.3.

Da bisher von dem Eosinacetat noch keine Analyse vorlag, so haben wir auch aus käuflichem Eosin das Acetat dargestellt.

0.1178 g Sbst.: 0.1210 g AgBr = 43.7 pCt.

Beide von uns dargestellten Acetate stimmen in ihren Eigenschaften genau überein. Bei etwa  $180^{\circ}$  fangen sie an, sich rosa zu färben; die Farbe wird bei weiterem Erwärmen dunkler, und gegen  $290^{\circ}$  schmelzen sie unter Zersetzung<sup>1)</sup>.

2. Brenzcatechinphtaleïn und Resorcin. 1 Th. des Phtaleïns wurde mit 5 Th. Resorcin im Oelbade auf  $210-220^{\circ}$  erhitzt. Schon nach einer halben Stunde zeigte eine Probe in Alkali neben der blauen Brenzcatechinphtaleïnfarbe grüne Fluorescenz; allmählich trat die blaue Farbe mehr und mehr zurück und war nach einigen Stunden vollständig verschwunden. In diesem Falle konnte das Reactionsproduct direct zu Fluoresceïnacetat verarbeitet werden, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Schmp.  $200^{\circ 2)}$ .

0.2308 g Sbst.: 0.5908 g  $CO_2$ , 0.0822 g  $H_2O$ . — 0.2340 g Sbst.: 0.5933 g  $CO_2$ , 0.0796 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Ad. Baeyer, Ann d. Chem 183, 53 [1876].

<sup>2)</sup> Id. ib. 13.

$C_{20}H_{10}O_5 (C_2H_3O)_2$ . Ber. C 69.2, H 3.8.  
Gef. » 69.8, 69.1, » 3.9, 3.8.

Um den Nachweis zu führen, dass bei der Reaction Brenzcatechin abgespalten wird, destillirten wir 1 g Brenzcatechinphtalein und 5 g Resorcin aus einer kleinen Retorte. Das Destillat erstarrte krystallinisch; der Rückstand zeigte sehr starke Fluoresceinreaction, dagegen nicht mehr die Reaction auf Brenzcatechinphtalein. Um Spuren übergerissener Phtaleine zurückzuhalten, wurde das Destillat noch ein Mal umdestillirt. Die znerst übergegangenen Antheile wurden in Wasser gelöst, von einer Trübung abfiltrirt und mit Natronlauge versetzt, worauf die für Brenzcatechin charakteristische Braunfärbung eintrat, welche von der Oberfläche ausging und sich bei längerem Stehen durch die ganze Flüssigkeit verbreitete.

3. Hydrochinonphtalein und Resorcin. 1 Th. Hydrochinonphtalein und 5 Th. Resorcin wurden am Rückflusskühler im Oelbade 12 Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Es konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden: Die genommenen Proben zeigten in Alkali stets die für Hydrochinonphtalein charakteristische Violettfärbung, ohne jede Fluorescenz. Nur wurde die Schmelze allmählich dunkler und die Hydrochinonphtaleinreaction unreiner.

4. Fluorescein und Phenol. 1 g Fluorescein und 12 g Phenol wurden 12 Stunden lang am Rückflusskühler auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die Alkaliprobe zeigte in keinem Stadium die geringste Rothfärbung, sondern unverändertes Bestehen der Fluoresceinreaction.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

## 688. R. Kempf: Oxydationen mit Silberperoxyd.

### I. Die Oxydation von Oxalsäure.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Damit beschäftigt, die Einwirkung von Metallsuperoxyden auf organische Substanzen in saurer Lösung zu untersuchen, gelangte ich zu dem Resultat, dass von den angewendeten Superoxyden — u. a. Blei-, Kobalt-, Mangan- und Silber-Superoxyd — sich ganz besonders das zuletzt genannte durch eine äusserst energische Oxydationskraft auszeichnet. So führt Silbersuperoxyd z. B. Benzol bei Gegenwart von Salpetersäure momentan unter freiwilliger Erwärmung in Benzo-