

Benzyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, 5 g Oxydiphenylphthalid,
 $\text{CO} - \overset{\cdot}{\text{O}}$

10 g Benzylchlorid, 4 g Ätznatron in 35 ccm Alkohol gelöst und 3 Stunden auf kochendem Wasserbad erhitzt. Auch dieser Äther wollte zuerst nicht krystallisieren; erst nach längerem Stehen der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus. Aus Eisessig in rechtwinkligen Prismen. Schmp. 109°. In konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich.

0.1932 g Sbst.: 0.5830 g CO_2 , 0.0902 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 82.62, H 5.12.

Gef. » 82.30, » 5.22.

Anilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, dargestellt wie das Anilid des Oxy-
 $\text{CO} - \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

phenylphthalids. Krystallisiert aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln. Schmp. 276°. In Alkali langsam löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit intensiv gelber Farbe.

0.1939 g Sbst.: 0.5869 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 5.73 ccm N (20° , 761.4 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 82.72, H 5.07, N 3.72.

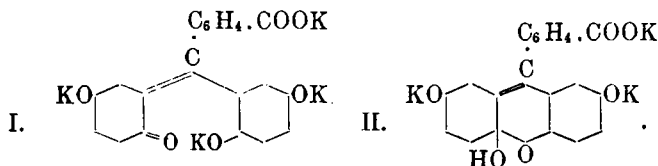
Gef. » 82.55, » 5.46, » 3.48.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

255. Richard Meyer und Ferd. Posner: Die Zusammensetzung der Phthaleinsalze.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

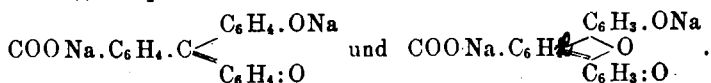
Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols hat Adolf Baeyer¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die violetten Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins unter Sprengung des Pyronringes entstehen; er erteilt ihnen infolgedessen die Formel I. F. Kehrman²⁾ hält dagegen die Chinolformel II für wahrscheinlicher.



Nach I wäre das Hydrochinonphthalein in den violetten Alkalisalzen 4-basisch, nach II wäre es 3-basisch.

¹⁾ A. 372, 133 [1910]. ²⁾ ib. 387.

Beide Auffassungen stehen im Widerspruch mit der im hiesigen Laboratorium festgestellten Tatsache, daß die roten Phenolphthalein- und die violetten Hydrochinonphthaleinsalze je 2 Atome Alkalimetall enthalten¹⁾, entsprechend den Formeln



Wir haben deshalb die früheren Versuche wiederholt und sind wieder zu dem gleichen Ergebnis gelangt. Es zeigte sich aber bei dieser Gelegenheit, daß die Erzielung genauer und einwandfreier Resultate von der sorgfältigsten Einhaltung gewisser Bedingungen abhängt, welche wir deshalb in Kürze anführen möchten.

Wie früher, so wurden die neutralen Alkalisalzlösungen hergestellt, indem man eine gemessene Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt mit überschüssigem Phthalein mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen ließ, darauf das Ungelöste abfiltrierte und auswusch. Von dem Filtrat wurde dann ein aliquoter Teil mit Säure versetzt, das ausgefällte Phthalein auf einem tarierten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Dabei mußte Folgendes beachtet werden.

1. Die zu verwendende Natronlauge muß frei von Natriumcarbonat sein. Wir stellten sie mittels metallischen Natriums her²⁾.

2. Das von dem Alkali nicht gelöste Phthalein muß möglichst schnell abgesaugt werden, am besten mittels eines Gooch-Tiegels, damit Ausscheidung von gelöstem Phthalein durch die Kohlensäure der Luft während der Filtration vermieden wird.

3. Bei der Fällung des Phthaleins muß jeder Überschuß von Säure vermieden werden.

4. Das ausgefällte Phthalein ließ man vor der Filtration über Nacht mit der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, stehen, um es krystallinisch werden zu lassen.

5. Die Löslichkeit der Phthaleine ist nicht zu vernachlässigen³⁾. Deshalb wurde das Filtrat von dem ausgefällten Phthalein in einer Platinschale konzentriert, das abgeschiedene Phthalein abfiltriert, mit wenig Wasser an der Pumpe ausgewaschen und besonders gewogen.

Phenolphthalein.

Verwendet wurden 10 ccm einer Natronlauge, welche 15.4 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Lauge entsprechen. Filtrat und Waschwasser vom ungelösten Phthalein wurden vereinigt und von der gesamten Flüssigkeit $\frac{1}{5}$ zur Ausfällung benutzt. Gewicht

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, B. 38, 1326 [1905].

²⁾ Vergl. F. W. Küster, Z. a. Ch. 41, 474 [1904].

³⁾ Wurde kürzlich auch von V. Zotier betont, Bl. [4], 7, 993 [1910].

des ausgefällten Phthaleins: 0.4852 g; durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten: 0.0009 g, zusammen 0.4861 g. — Berechnet man das auf $10/5 = 2$ ccm $1/1$ -n. Natronlauge, so erhält man $0.4863 \times 10/15.4 = 0.316$ g Phenolphthalein.

$C_{20}H_{12}O_4Na_2$. Ber. 0.318 g Phenolphthalein.

Hydrochinonphthalein.

Ausführung der Analyse genau wie bei Phenolphthalein.

1. Gewicht des erhaltenen Phthaleins: 0.5031 g + 0.0047 g = 0.5078 g; auf $10/5$ ccm $1/1$ -n. Natronlauge berechnet: 0.329 g Phthalein.

2. Verwandt 10.1 ccm Natronlauge. Gewicht des Phthaleins: 0.5130 g + 0.0024 g = 0.5154 g; berechnet auf $10/5$ ccm $1/1$ -n. Lauge: 0.331 g.

Das zweibasische Salz hat die Formel $C_{20}H_{10}O_5Na_2$; das dreibasische (Kehrmann): $C_{20}H_{11}O_6Na_3$; das vierbasische (Baeyer): $C_{20}H_{10}O_6Na_4$.

$C_{20}H_{10}O_6Na_4$. Ber. 0.166.

$C_{20}H_{11}O_6Na_3$. » 0.221.

$C_{20}H_{10}O_5Na_2$. » 0.332. Gef. 0.329, 0.331.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4Me_2$ für die roten Alkalisalze des Phenolphthaleins ist vor einiger Zeit noch durch die Analyse des festen Natrium- und Kaliumsalzes²⁾ und kürzlich auf indirektem Wege³⁾ bestätigt worden. Das Natriumsalz ist sehr beständig, es hat sich seit mehreren Jahren anscheinend unverändert gehalten. — Kürzlich haben P. A. Kober und J. Th. Marshall⁴⁾ das dreibasische, farblose Carbinolsalz, $C_{12}H_{12}O_4K_3.OH + 5 H_2O$, kristallinisch erhalten und analysiert, und dadurch die in dem D. R.-P. 223 968 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.⁵⁾ gemachten Angaben bestätigt.

Phenolphthalein-calcium.

Eine Anzahl von Versuchen haben wir angestellt, um normale Salze des Phenolphthaleins in kristallinischer Form zu erhalten; sie führten nur bei dem Calciumsalz zu einem befriedigenden Ergebnis.

Staubförmiges Calciumhydroxyd wurde mit Wasser zu einer Milch angeschlämmt, überschüssiges Phenolphthalein dazu gerührt und etwa $1/4$ Stunde lang bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen; darauf das Ungelöste abfiltriert. Beim Kochen des intensiv rot gefärbten Filtrats schied sich das in der Hitze schwer lösliche Calciumsalz kristallinisch ab. Es wurde nochmals in kaltem Wasser gelöst, filtriert und — damit Kohlen säure-Anziehung möglichst vermieden blieb — schnell aufgeköcht und abgesaugt. So erhielten wir das Salz in flachen Prismen von rotbrauner Farbe mit grünem Metallglanz. Wird es gepulvert, so ist die Farbe ein reines dunkles Rot. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser leicht, in heißem schwer löslich, in Alkohol nahezu unlöslich.

²⁾ R. Meyer und K. Marx, B. **41**, 246 [1908].

³⁾ P. A. Kober und J. Th. Marshall, Am. Soc. **33**, 59 [1911].

⁴⁾ a. a. O. ⁵⁾ Vom 20. Febr. 1909.

Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz vor dem Gebläse geglüht; das zurückbleibende CaO war rein weiß.

0.2448 g Sbst.: 0.0395 g CaO. — 0.0813 g Sbst.: 0.0132 g CaO.

$C_{20}H_{12}O_4Ca$. Ber. Ca 11.2. Gef. Ca 11.5, 11.6.

Lufttrocken enthält das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Die Wasser-Bestimmung ließ sich aber nicht scharf durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen ausführen, weil das entwässerte Salz überaus hygroskopisch ist. Deshalb wurde die lufttrocken gewogene Substanz in einer Röhre erwärmt, die sich in einem auf 130° erhitzten Luftbad befand, während ein Strom trockner und vorgewärmter Luft hindurchgeleitet wurde. In einem vorgelegten, mit Bimsstein und Schwefelsäure beschickten U-Rohr wurde dann das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen.

0.2412 g Sbst.: 0.0272 g H_2O . — 0.2410 g Sbst.: 0.0273 g H_2O . — 0.3646 g Sbst.: 0.0516 g CaO.

$C_{20}H_{12}O_4Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 11.2, Ca 10.0.
Gef. » 11.3, 11.3, » 10.1.

Das wasserfreie Salz ist metallisch grün; an der Luft nimmt es den ursprünglichen Wassergehalt in kurzer Zeit vollständig wieder auf, wie die Gewichtszunahme bewies. Dabei schlägt die Farbe in rot um.

In einem Zusatze zu dem oben angeführten Patent haben die Elberfelder Farbenfabriken¹⁾ ein krystallisiertes Calciumsalz des Phenolphthaleins beschrieben, das nach Darstellung und Calciumgehalt — abgesehen vom Wassergehalt — mit dem unserigen identisch sein könnte, während die angegebenen Eigenschaften durchaus abweichend sind. Die hellrosa Farbe dieses Salzes ist mit der angegebenen Zusammensetzung schwer vereinbar.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

¹⁾ D. R.-P. 223969 vom 23. Febr. 1909.