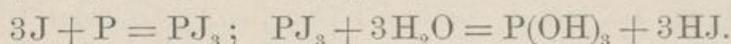
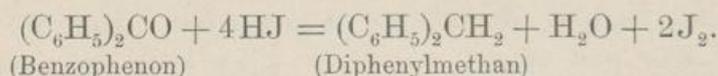


80. Diphenylmethan: $C_{13}H_{12} = CH_2(C_6H_5)_2$.

Litteratur: Graebe, Ber. (1874) 7,1624.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

10 g Benzophenon,
12 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°),
2,2 g roter Phosphor.

10 g Benzophenon, 12 g wässrige Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (= spez. Gew. 1,7) und 2,2 g roter Phosphor werden in einem zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht dann aus zwei Schichten, und der Phosphor ist fast verschwunden. Nach dem vorsichtigen Oeffnen der erkalteten Röhre versetzt man den Röhreninhalt mit etwas Wasser (der Kohlenwasserstoff wird sogleich fest) und spült ihn am besten mit wenig Aether in einen kleinen Scheidetrichter. Die ätherische Lösung wird von der Jodwasserstoffsäure¹⁾ getrennt, mit etwas Wasser gewaschen und vom überschüssigen Phosphor abfiltriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels, welche in der Art geschieht, dass man den Aetherauszug mittelst eines Hahntrichters in ein nicht zu grosses, mit Kühlvorrichtung verbundenes und im Wasserbade erhitztes Destillierkölbchen tropfen lässt (S. 18), erstarrt der Kohlenwasserstoff sogleich wieder und destilliert bis auf einen unbedeutenden Rückstand fast konstant bei 263° (Quecksilber im Dampf). — Die Umwandlung des Benzophenons in Diphenylmethan verläuft glatt und nahezu quantitativ; bei wiederholten Ver-

¹⁾ Die wässrige Lösung der von verschiedenen Darstellungen herührenden Jodwasserstoffsäure wird angesammelt und der Destillation unterworfen. Der bei 126—127° übergehende Anteil wird gesondert aufgefangen und wieder zum gleichen Zwecke verwendet.

suchen lieferten 10 g Benzophenon stets 8,5 g Diphenylmethan, d. h. 92 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

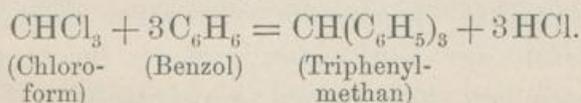
Eigenschaften:

Lange prismatische Nadeln von angenehmem Geruche. Schmelzpunkt 26—27°. Siedepunkt 263°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

81. Triphenylmethan: $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$.

Litteratur: Friedel, Crafts, Compt. rend. (1877) **84**,¹⁴⁵⁰, Ann. chim. phys. (1884) [6] **1**,⁴⁸⁹; E. und O. Fischer, Ann. (1878) **194**,²⁵²; Allen, Köllicker, Ann. (1885) **227**,¹⁰⁷; Biltz, Ber. (1893) **26**,¹⁹⁶¹.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

333 g Benzol,
67 g Chloroform,
33 g Aluminiumchlorid.

333 g reines, thiophenfreies Benzol und 67 g reines Chloroform werden miteinander gemischt und durch 12stündiges Stehen über wasserfreiem Calciumchlorid sorgfältig entwässert. Man giesst dann die Mischung in eine mit einem Rückflusskühler verbundene Retorte ab und setzt auf den Kühler ein abwärts gebogenes Calciumchloridrohr auf, damit der später im Laufe der Reaktion entweichende Chlorwasserstoff keine Gelegenheit findet, aus der Luft im Kühler Wasser anzuziehen und dann in Form flüssiger Säure in die Retorte zurückzuffliessen. Auch die Retorte und der Kühler müssen absolut trocken sein. Nun trägt man durch den Tubulus 33 g reines, womöglich frisch dargestelltes Aluminiumchlorid¹⁾ in etwa

¹⁾ Das hierbei als Kondensationsmittel dienende Aluminiumchlorid muss möglichst frei von Oxyd sein. Am zweckmässigsten ist

8 Anteilen binnen 30—40 Minuten ein. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen leitet man durch schwaches Anwärmen des Retorteninhaltes die Reaktion ein, welche unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung vor sich geht. Nach dem Zusatz des gesamten Aluminiumchlorids lässt man die Mischung noch eine Stunde sieden. Längeres Kochen vermindert die Ausbeute. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Lösung unter dem Abzuge, in welchem keine Flamme brennen darf, in etwa das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sich das Gemisch stark erwärmt und (leicht brennbare!) Benzoldämpfe entweichen. Zur völligen Zerlegung der Verbindung des Triphenylmethans mit dem Aluminiumchlorid rührt man das Gemisch gut durch, trennt im Scheidetrichter die abgeschiedene, grünlich-braun gefärbte Benzolschicht von der wässrigen Flüssigkeit und filtriert erstere zur Entfernung von in ihr suspendiertem Wasser durch ein mit Benzol angefeuchtetes Faltenfilter. Den nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzols hinterbleibenden Rückstand unterwirft man der fraktionierten Destillation aus einer Glasretorte. Das Destillat fängt man in 3 Fraktionen, bis 200° , $200\text{—}300^{\circ}$ und über 300° , auf.

Bis gegen 200° geht fast nichts über; bei 200° ungefähr beobachtet man eine ziemlich starke Salzsäureentwicklung,

es, sich das Chlorid nach der ausführlichen Vorschrift von Stockhausen und Gattermann (Ber. [1892] 25,3521) selbst darzustellen (aus Aluminium und Salzsäuregas) und sofort zu verwenden. Nach der gleichen Methode dargestelltes Aluminiumchlorid ist jetzt auch im Handel zu haben. Beim Aufbewahren in Flaschen, welche nicht absolut dicht schliessen, oder welche häufig geöffnet werden, verliert es sehr an Wirksamkeit. Sind die das Chlorid enthaltenden Stöpsel Flaschen längere Zeit nicht geöffnet worden, so herrscht in ihnen ein ziemlich beträchtlicher Druck, weshalb beim Oeffnen fast immer der Stöpsel und bisweilen sogar ein Teil des Inhaltes mit Gewalt herausgeschleudert wird. Das Oeffnen ist deshalb mit entsprechender Vorsicht vorzunehmen. Nach dem Gebrauche sind die Flaschen sofort wieder sorgfältig zu verschliessen.

Nach Biltz (a. a. O.) ist übrigens in vereinzelt Fällen die Verwendung eines ganz reinen Aluminiumchlorids weniger zu empfehlen, als die eines oxydhaltigen Präparates.

die von der Zersetzung komplizierter Chloride herzurühren scheint. Die nach Beendigung dieser Reaktion von 200—300° übergehende Fraktion besteht zum grössten Teil aus Diphenylmethan, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; bei etwa 350° beginnt die Destillation des Triphenylmethans, welche mittelst eines Dreibrenners ohne Benutzung eines Thermometers so lange fortgesetzt wird, bis die anfangs grüngelb übergehende Masse dunkelbraun gefärbt ist und sehr zähflüssig wird. In der Retorte bleibt eine tief braune, fast schwarze, in der Kälte glasig erstarrende Harzmasse.

Das Triphenylmethan gewinnt man aus dem über 300° siedenden, in der Vorlage erstarrten Destillate durch Auflösen in heissem Benzol, mit welchem es eine gut krystallisierende und in Benzol schwer lösliche Doppelverbindung, $\text{C}_{19}\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_6$, eingeht. Sie scheidet sich nach dem Erkalten der Benzollösung zunächst in Form eines gelb gefärbten, strahlig krystallinischen Kuchens ab, der bei nochmaliger Krystallisation aus Benzol grosse, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 76° liefert. Dieselben verwittern schnell und zerfallen beim Erhitzen auf dem Wasserbade leicht in ihre Komponenten; das Benzol dunstet ab, und aus dem Rückstand erhält man das Triphenylmethan am schönsten durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen oder Nadeln. — Die Ausbeute hängt wesentlich von der Güte des angewandten Aluminiumchlorids ab; sie beträgt nach Biltz bei Verwendung eines reinen, aus Aluminium und Salzsäuregas hergestellten Chlorids 50 g Triphenylmethan.

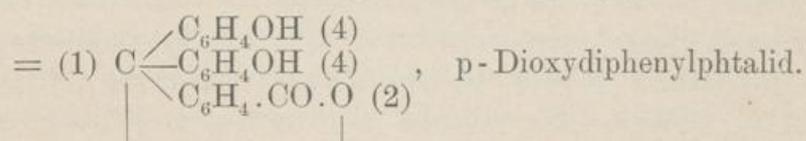
Eigenschaften:

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 92°. Siedepunkt 358—359°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und kochendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Zum Nachweis des Triphenylmethans bedient man sich der von E. und O. Fischer angegebenen Pararosanilinprobe: Etwa $\frac{1}{2}$ g des Kohlenwasserstoffes wird in kalter, rauchender Salpetersäure gelöst, das Reaktionsprodukt, Trinitrotriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$, mit Wasser gefällt, der

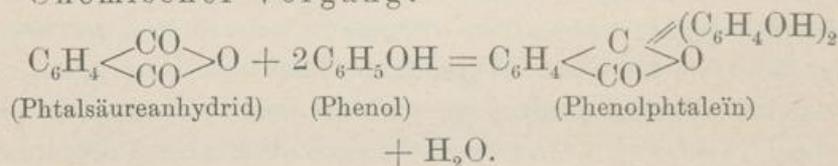
gelbe Niederschlag gut ausgewaschen, in heissem Eisessig gelöst und die Lösung mit Zinkstaub versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten, filtrierten, essigsäuren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak Triaminotriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, ab, welches abfiltriert und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt wird; die prachtvoll rote Färbung, welche nach dem Verdunsten der Salzsäure eintritt, rührt von gebildetem salzsauren Pararosanilin her.

82. Phenolphthalein: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$



Litteratur: Baeyer, Ber. (1876) 9,1230; Ann. (1880) 202,69.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

10 g Phtalsäureanhydrid,
13,3 g Phenol,
17 g Zinnchlorid.

10 g Phtalsäureanhydrid, 13,3 g Phenol und 17 g Zinntetrachlorid¹⁾ werden in einem kleinen Kölbchen im Oelbade während 5 Stunden auf 115—120° erhitzt (Thermometer in der Schmelze). Die Masse ist anfangs schön violettrot gefärbt; nach mehrstündigem Erhitzen wird sie braunrot und dickflüssig. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man sie zu wiederholten Malen mit etwas Wasser im Dampfbade,

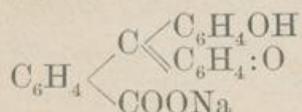
¹⁾ Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen Phenolphthalein, so verwendet man anstatt des Zinnchlorids konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel.

trennt den hierbei bleibenden körnigen Rückstand durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge und löst ihn darauf in Sodalösung. Aus der violettblauen, filtrierten Lösung wird das Phtalein durch Salzsäure abgeschieden, wobei es als grüngelbes Krystallpulver niederfällt. — Die Ausbeute beträgt etwa 7 g.

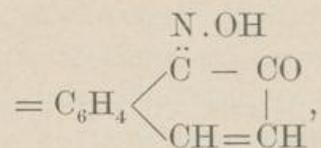
Zur vollständigen Reinigung wird das Rohphtalein mit starkem Alkohol unter Zusatz reiner, trockener Tierkohle während $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht (auf 1 Teil Phtalein sind 6 Teile starker Alkohol und $\frac{1}{2}$ Teil Tierkohle anzuwenden), die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtriert, die Tierkohle noch mit 2 Teilen siedendem Alkohol ausgewaschen und das alkoholische Filtrat dann auf $\frac{2}{3}$ seines Volumens eingeengt. Auf Zusatz der etwa 8fachen Menge Wasser zu der erkalteten, alkoholischen Lösung des Phtaleins trübt sich dieselbe milchig; man rührt mehrere Male tüchtig um, kühlt die nach einigen Sekunden abgeschiedenen Harztröpfchen von der alkoholischen Flüssigkeit und erhitzt dieselbe noch einige Zeit im Kölbchen auf dem Wasserbade, wobei das Phenolphthalein als gelblichweisses Krystallpulver ausfällt. Die davon abgegossene Lösung erhitzt man abermals auf dem Wasserbade so lange, bis die Abscheidung des Phtaleins beendet ist.

Eigenschaften:

Hellgelbes, körniges Krystallpulver. Schmelzpunkt 250 bis 253°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Eisessig. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und in p-Dioxybenzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. Da sehr verdünnte (alkoholisch-) wässrige Phenolphthaleinlösungen durch die geringsten Spuren von Alkalien und Alkalicarbonaten (nicht Bicarbonaten!) rot gefärbt werden, findet es als Indikator in der Massanalyse Verwendung. Die Alkalisalze scheinen die Konstitution

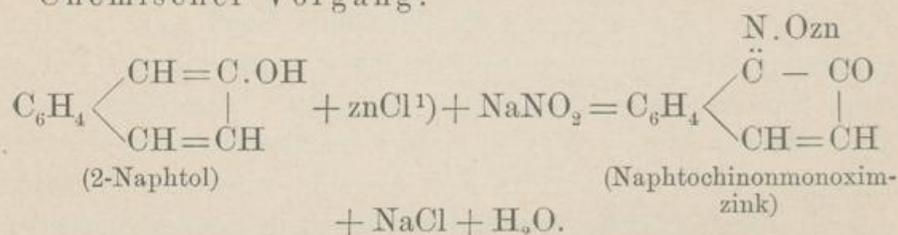


zu besitzen.

83. 1,2-Naphtochinon-1-monoxim: $C_{10}H_7NO_2$ 1-Nitroso-2-naphtol; α -Isonitroso- β -naphtol.

Litteratur: Fuchs, Ber. (1875) 8,1026; Groves, Chem. Soc. (1884) 45,295;
Henriques, Ilinski, Ber. (1885) 18,705.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

14,4 g β -Naphtol,
10,8 g Zinkchlorid,
7,2 g Natriumnitrit,
14 g Natriumhydroxyd,
90 g Alkohol.

14,4 g käufliches β -Naphtol werden mit 10,8 g Zinkchlorid in 90 g Alkohol gelöst. Setzt man zu dieser am Rückflusskühler siedenden Lösung eine konzentrierte, wässrige Lösung von 7,2 g Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit bald rot, und nach kurzem Kochen beginnt das rotbraune Zinksalz des Naphtochinonmonoxims sich auszuscheiden. Man lässt das Gemisch über Nacht stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Salz ab, wäscht mit wenig Alkohol nach, rührt es darauf mit etwa 150 ccm Wasser an und digeriert es unter Umrühren kurze Zeit mit einer Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser, bis es sich in das grüne, kristallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in

¹⁾ zn = $\frac{1}{2}$ Zn; vergl. S. 65, Anm.

Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt.

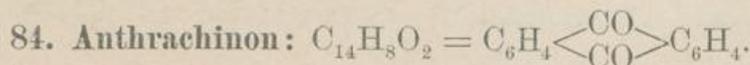
Man erhält so nach dem Filtrieren und Waschen fast chemisches reines Naphtochinonmonoxim, das für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar ist. Will man es völlig rein darstellen, so löst man es in Sodalösung, filtriert und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. — Die Ausbeute beträgt etwa 16 g = 92 Prozent der theoretischen.

Eigenschaften:

Kurze, dicke, orangebraune Prismen oder dünne Blättchen. Schmelzpunkt 109,5°. Löslich in 42 Teilen Alkohol bei 13°, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Aether, Benzol, Eisessig. Wenig löslich in Ligroin, sehr wenig in siedendem Wasser. Reines Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, unreines verharzt beim Kochen mit Wasser.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Oxydierbar zu 1-Nitro-2-naphtol, reduzierbar zu 1-Amino-2-naphtol.

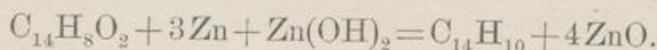
Versetzt man eine Lösung von Naphtochinonmonoxim in 50prozentiger Essigsäure mit einer mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzlösung, so fällt das Kobalt vollständig als voluminöser, purpurroter Niederschlag von der Formel $(C_{10}H_6ONO)_3Co$ aus. Da unter den gleichen Bedingungen Nickelsalze keine Fällung hervorrufen, ist auf diesem Wege eine bequeme Trennung von Kobalt und Nickel (bei Abwesenheit von Eisen und Chrom) möglich. In ähnlicher Weise kann man mit Hilfe des Oxims Eisen von Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel und Zink trennen (bei Abwesenheit von Phosphorsäure). Vergl. Ilinski, v. Knorre, Ber. (1885) 18,699, 2728, (1887) 20,283, sowie Z. f. angew. Ch. (1893) 6,264.



Litteratur: Fritzsche, Berichte d. Petersburger Akademie (1868) 13,531; Graebe, Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7,284.

Levy-Bistrzycki, Darstellung organ. Präparate. 3. Aufl. 13

rote Lösung von Oxanthranolnatrium, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(ONa)} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$, welche, filtriert und mit Luft geschüttelt, Anthrachinon wieder abscheidet. — Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Anthrachinon bei 160° in Anthrachinonsulfosäure, deren Natriumsalz beim Schmelzen mit Aetznatron (und etwas Kaliumchlorat) Alizarin liefert. (Schon mit sehr kleinen Mengen ausführbare Reaktion.) Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Anthracen:

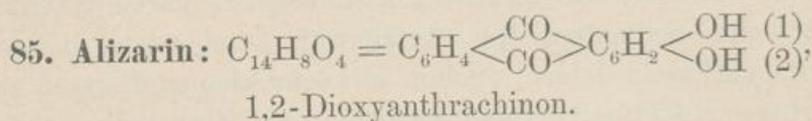


Diese Reduktion lässt sich in folgender Weise ausführen:

1 g Anthrachinon,
15 g Zinkstaub.

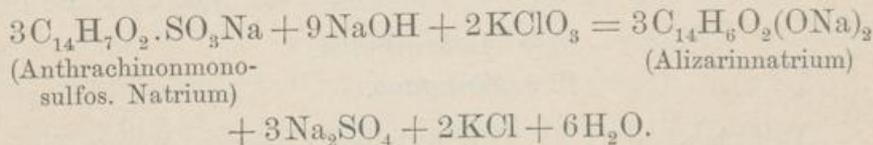
Anthrachinon (1 g) wird mit der 15fachen Menge Zinkstaub gut verrieben; das Gemisch bringt man in eine weite, etwa 35 cm lange, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, die bereits etwas reinen Zinkstaub enthält, und legt dann noch eine etwa 12 cm lange Schicht von Zinkstaub so vor, dass noch ein Stück der Röhre (etwa 15 cm) frei bleibt. Darauf stellt man durch Klopfen einen möglichst weiten Kanal her und erhitzt das Rohr im Verbrennungsofen. Mit dem Erhitzen geht man wie bei einer Elementaranalyse langsam von vorn nach hinten vor, erwärmt zuerst den noch unvermischten Zinkstaub zur schwachen Rotglut und dann nach und nach das Gemisch von Zinkstaub und Anthrachinon. Die Operation bedarf der sorgfältigsten Ueberwachung, da sich die Röhre durch das in den kälteren Teil derselben destillierte bzw. sublimierte Anthracen leicht verstopfen kann. Es ist ratsam, dasselbe von Zeit zu Zeit mittelst eines Kupfer- oder Eisendrahtes in den vorderen Teil des Rohres hervorzuholen. Nach Beendigung der Reduktion sprengt man die erkaltete Röhre an der Stelle zwischen dem Zinkstaub und dem Anthracen ab; verschliesst das abgesprengte Ende mit einem Stopfen und nimmt den Kohlenwasserstoff in heissem Benzol auf. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert er noch schwach gelb gefärbt in Blättchen und

wird nach dem Umkrystallisieren farblos. — 1 g Anthrachinon liefert so 0,8 g rohes und nach dem Umkrystallisieren 0,6 g reines Anthracen vom Schmelzpunkt 213°.



Litteratur: Rochleder, Ber. (1870) 3,295; Graebe, Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7,291; Monit. (1879) [3] 9,394.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

10 g anthrachinonmonosulfosaures Natrium,
40 g Natriumhydroxyd,
3 g Kaliumchlorat.

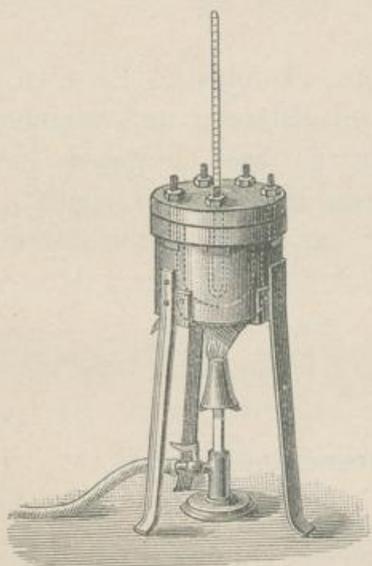
Eine Lösung von 40 g Natronhydrat in etwa der gleichen Menge siedenden Wassers rührt man mit 10 g käuflichem anthrachinon-β-monosulfosauren Natrium an, setzt 3 g fein gepulvertes Kaliumchlorat hinzu und bringt die dickbreiige Masse in einen schmiedeeisernen Autoklaven, in dem sie während 20 Stunden auf eine Temperatur von 165—170° erhitzt wird. Die nebenstehende Zeichnung (Fig. 35) veranschaulicht einen Druckkessel¹⁾, wie er zur Darstellung von Alizarin in kleinem Massstabe seit Jahren im Genfer Laboratorium benutzt worden ist. — Die Temperatur der Schmelze, welche den Autoklaven etwa zu $\frac{2}{3}$ anfüllt, wird an einem Thermometer abgelesen, das durch eine Oeffnung des Deckels in eine von der Schmelze umgebene Hülse eintaucht²⁾.

¹⁾ Ein zur Darstellung von Alizarin geeigneter Apparat ist durch die Firma „Dr. Bender & Dr. Hobein, München, Gabelsbergerstrasse 76a“, zu beziehen.

²⁾ Die Alizarinschmelze kann auch in offenen Nickelschalen und in weit kürzerer Zeit vorgenommen werden — ähnlich wie die Phenol-

Um sich von der vollständigen Umwandlung des anthrachinonmonosulfosauren Natriums in Alizarin zu überzeugen, kocht man eine Probe der Schmelze mit Kalkmilch und filtriert. Wird aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure noch ein gelber Niederschlag von m-Oxyanthrachinon gefällt, so muss das Erhitzen der Masse bei der angegebenen Temperatur noch fortgesetzt werden.

Fig. 35.



Die schwarzviolette Schmelze wird teils mechanisch, teils durch starkes Kochen mit Wasser aus dem Kessel entfernt und in so viel siedendem Wasser aufgenommen, dass die Lösung das spez. Gew. 1,075 besitzt. Aus der kochenden, filtrierten Lösung des Alizarinnatriums fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Alizarin in Flocken aus, die meist gelb gefärbt sind. Dieselben werden mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagiert.

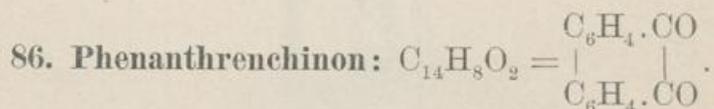
schmelze (S. 136). Dabei ist weniger Wasser (2–3 ccm) hinzuzusetzen und die Temperatur über die oben angegebene zu steigern. Doch ist die Ausbeute an reinem Alizarin beim Erhitzen unter Druck besser.

Krystallisiert erhält man das Alizarin aus kochendem Alkohol oder durch Sublimation; letztere kann in einem breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel, welcher mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt und in Sand tief eingebettet ist, bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden. So gewinnt man das Alizarin in langen, orangeroten Nadeln. — 10 g anthrachinonmonosulfosaures Natrium liefern etwa 7 g rohes Alizarin; die Sublimation ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden.

Eigenschaften:

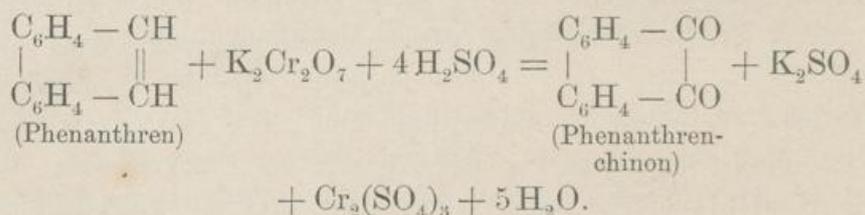
Lange, orangerote, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 289—290°. Bei 140° vollständig und unzersetzt sublimierbar. Siedepunkt 430° (korr.). Fast unlöslich in kaltem, etwas leichter löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In Alkalien mit Purpurfarbe löslich.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Alizarin zu Anthracen reduziert.



Litteratur: Fittig, Ostermayer, Ann. (1873) 166,365; Graebe, Ann. (1873) 167,140; Anschütz, Schultz, Ann. (1878) 196,38.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

25 g Roh-Phenanthren,
2 × 75 g Kaliumbichromat,
230 g rohe Schwefelsäure,
375 ccm Wasser.

In einer etwa 2 Liter fassenden Porzellanschale werden 230 g rohe Schwefelsäure mit 375 ccm Wasser und 75 g Kaliumbichromat erwärmt und zu der entstandenen Lösung 25 g rohes Phenanthren in kleinen Anteilen hinzugefügt. Die alsbald eintretende Reaktion ist anfangs ziemlich heftig: Das Phenanthren schmilzt; es entweichen Kohlendioxyd und Wasserdampf, und die Masse schäumt auf, während die chromsäurehaltige Flüssigkeit sich grün färbt. Um das Ueberschäumen zu verhindern, ist es ratsam, im Anfange die Flamme zu entfernen und das Gemenge gut durchzurühren. Sobald die Einwirkung ruhiger von statten geht, unterstützt man dieselbe durch gelindes Erwärmen, trägt nach und nach unter häufigem Umrühren noch 75 g fein gepulvertes Kaliumbichromat ein und hält das Ganze noch einige Minuten in ruhigem Kochen. Man lässt dann erkalten, fügt etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser hinzu, filtriert die krümelige, rotgelbe Masse durch ein (vorher mit Wasser ausgekochtes) Leinwandfilter und wäscht mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abläuft.

Das so gewonnene Rohprodukt besteht aus einem Gemenge verschiedener Substanzen und enthält neben Phenanthrenchinon hauptsächlich noch Anthrachinon, etwas Diphenylenketon, Carbazol und unveränderte Kohlenwasserstoffe des Roh-Phenanthrens.

Diesem Gemenge lässt sich das Phenanthrenchinon am leichtesten durch Digerieren mit frischer, konzentrierter Natriumbisulfidlösung bei einer Temperatur von 50—60° entziehen.

Die genannten Nebenprodukte bleiben hierbei als violett-schwarze, körnige Masse zurück, während das entstandene Phenanthrenchinon leicht als Bisulfid Doppelverbindung in Lösung geht; aus derselben fällt es auf Zusatz von roher Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat in Gestalt feiner, gelber, wolliger Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen ist es zur Weiterverarbeitung, z. B. zur Darstellung von Diphensäure, hinreichend rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig kann es völlig rein erhalten werden. — Die Ausbeute hängt wesent-

lich vom Gehalte des Rohmaterials an Phenanthren ab; z. B. gaben 25 g Roh-Phenanthren 14—15 g reines Phenanthrenchinon.

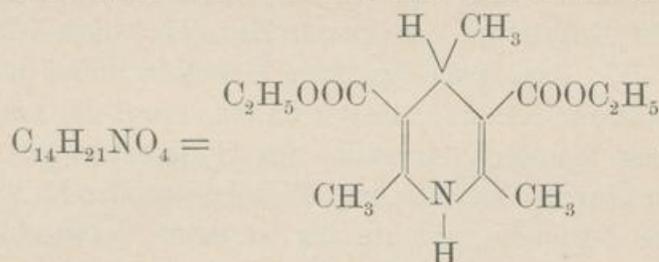
Eigenschaften:

Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt 205°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und in Aether, leicht in heissem Eisessig. Wird von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit grüner Farbe gelöst und aus der Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer in farblosen Blättchen krystallisierenden Verbindung, $C_{14}H_8 \begin{matrix} < \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot SO_3Na + 2H_2O$, die in Wasser leicht löslich ist und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung des Chinons zerlegt wird. Geht durch Reduktionsmittel leicht in Phenanthrenhydrochinon, $C_{14}H_{10}O_2$, über.

Bildet mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung das in hellroten Nadeln krystallisierende Phenanthrenchinonhydrazon, $C_{20}H_{14}N_2O$, vom Schmelzpunkt 165° und mit Hydroxylamin je nach den Bedingungen das Monoxim, $C_6H_4 \cdot C:N(OH)$, oder das Dioximanhydrid, $C_6H_4 \cdot C:N > O$.

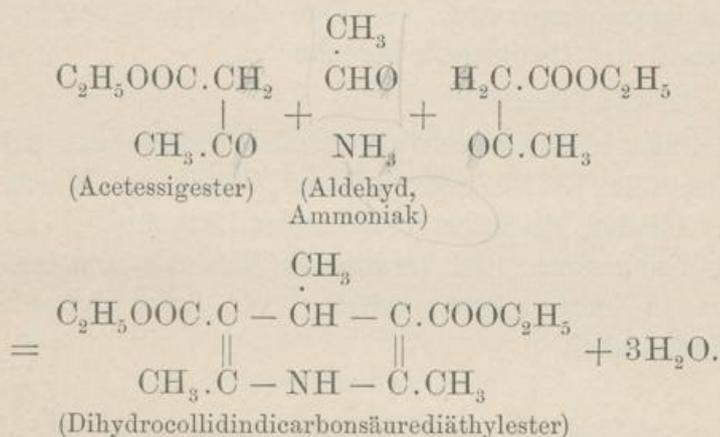
Zum Nachweise von Phenanthrenchinon dient seine Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und thiotolenshaltigem Toluol: Zu 5 ccm einer Lösung von Phenanthrenchinon (0,5 g) in Eisessig (100 ccm) fügt man 1 ccm gewöhnliches Toluol und tröpfelt unter Kühlung und Schütteln 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu; es entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten die saure Lösung in Wasser, so scheidet sich ein Farbstoff von der Formel $C_{19}H_{12}SO$ aus, der beim Schütteln mit Aether in diesen mit violetter Farbe übergeht. Die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch deutlich bei Anwendung von nur einem Tropfen der nach obigen Verhältnissen bereiteten Lösung des Phenanthrenchinons in Eisessig ein.

87. Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester :



Litteratur: Hantzsch, Ann. (1882) 215,s; Michael, Ann. (1884) 225,123.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

26 g Acetessigester,
6,7 g Aldehydammoniak.

In einem kleinen Becherglase erwärmt man 26 g Acetessigester (S. 36) mit 6,7 g Aldehydammoniak (S. 75), wobei sich das Aldehydammoniak im Ester zunächst klar auflöst. Bei stärkerem Erwärmen trübt sich jedoch die gelblich gefärbte Flüssigkeit bald durch ausgeschiedene Wassertröpfchen; gleichzeitig steigert sich die Temperatur freiwillig, so dass die Flüssigkeit in gelindes Sieden gerät. Hierbei entweichen geringe Mengen von Aldehyd. Da sich der Prozess einige Zeit von selbst im Gange erhält, entfernt man die Flamme, sobald die Einwirkung beginnt, erwärmt erst wieder, wenn sie nachlässt, und kocht schliesslich noch kurze Zeit, indem

10 g Dihydrocollidindicarbonsäureester werden mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol übergossen; in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch leitet man nun so lange Salpetrigsäureanhydrid¹⁾ ein, bis sich eine Probe der Mischung in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so dass auch die anfangs vom Alkohol nicht gelöste Substanz allmählich von ihm aufgenommen wird und nach vollendeter Oxydation vollkommen in eine gelb gefärbte Flüssigkeit verwandelt ist. Der überschüssige Alkohol wird jetzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft und zu dem dickflüssigen Rückstande verdünnte Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugegeben.

Hierbei scheidet sich der Collidindicarbonsäureester als schweres, dunkelgelb gefärbtes Oel ab; man nimmt es in Aether auf, trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit, trocknet mit geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert darauf, wobei der Collidindicarbonsäureester sogleich konstant und ohne Zersetzung zwischen 308—310° als gelbliches Oel übergeht. — Die Ausbeute beträgt 7,5—8 g Collidindicarbonsäureester.

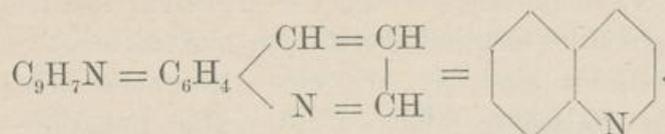
Eigenschaften:

Hellgelbes Oel. Siedepunkt 308—310°. Spez. Gew. 1,087 bei 15°.

Löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird durch alkoholisches Kali in der Wärme leicht verseift. Die aus dem entstandenen Kaliumsalze freigemachte Collidindicarbonsäure liefert beim Glühen mit Kalk das bei 171—172° siedende Collidin, $C_5H_2N(CH_3)_3$.

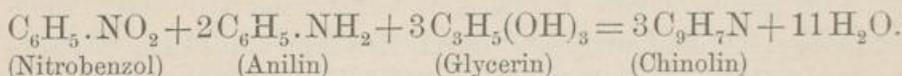
¹⁾ Zur Darstellung von Salpetrigsäureanhydrid übergießt man in einem kleinen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt erbsengroße Stücke Arsenoxyd mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,30 - 1,35$), unterstützt die durch Erhitzen eingeleitete Einwirkung zeitweise durch gelindes Erwärmen und lässt das Gas, bevor es in das Absorptionsgefäß gelangt, eine kalt gehaltene, leere Waschflasche passieren, in welcher die mitgerissene Salpetersäure sich kondensiert.

89. Chinolin:



Litteratur: Skraup, Monatsh. (1880) 1,317, (1881) 2,141; Königs, Ber. (1880) 13,911; Walter, J. pr. Ch., N. F. (1894) 49,549.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

24 g Nitrobenzol,
38 g Anilin,
120 g Glycerin,
100 g konzentrierte Schwefelsäure.

24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin werden in einem etwa 1½ Liter fassenden Rundkolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist, und das Gemisch sodann im Digestorium an einem langen, gut wirkenden Rückflusskühler auf dem Drahtnetz mit einfachem Bunsenschen Brenner erwärmt. Zu Beginn muss die Operation sorgsam überwacht werden, um die erste, sehr stürmische Einwirkung zu regeln; man erhitzt so lange, bis eine an Dampfentwicklung bemerkbare Reaktion eben eintritt. Die Flamme wird jetzt sogleich ausgedreht; die Flüssigkeit gerät ins Kochen, das nach einigen Minuten nachlässt, um alsbald wieder, wenn auch mit verminderter Heftigkeit zu beginnen.

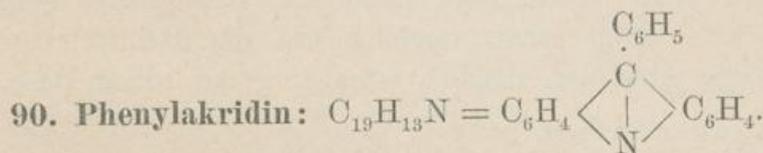
Nachdem die Reaktion vorüber ist, wird der Kolbeninhalt noch während drei Stunden auf dem Sandbade in gelindem Sieden gehalten. Nur wenig Nitrobenzol ist alsdann unverändert geblieben. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukte wird es durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. In dem hierbei bleibenden Rückstande setzt man die Basen (Chinolin, Anilin) mit Natronlauge in Freiheit und treibt sie mit Wasserdampf über.

Die Trennung des Anilins vom Chinolin geschieht in der Weise, dass man das wässrige, das Gemenge der Basen enthaltende Destillat mit überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, zur sauren Lösung so viel Natriumnitrit hinzugiebt, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln nach Salpetrigsäureanhydrid riecht und darauf das gebildete Diazobenzolsalz durch Kochen der Lösung zersetzt. Die Zersetzung ist beendet, wenn keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Man übersättigt dann wieder mit Natronlauge und destilliert das Chinolin mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird mit Aether extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Aethers bleibende und mit etwas Aetzkali getrocknete Chinolin rektifiziert. — Die Ausbeute beträgt 40—42 g.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 238°. Spez. Gew. 1,108 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Einwertige Base. Von ihren Salzen ist das schwer lösliche Bichromat, $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, charakteristisch, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Nadeln krystallisiert. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, wird als orangegelber Niederschlag erhalten, wenn man einige Tropfen der Base in verdünnter Salzsäure löst und Platinchloridlösung hinzufügt. Es krystallisiert aus heisser, verdünnter Salzsäure in roten Nadeln.



Litteratur: Bernthsen, Ann. (1884) 224,13.

Chemischer Vorgang:

