

Das Cinchonin unterscheidet sich vom Cinchen durch den Mehrgehalt von einem Moleköl Wasser und verhält sich zu dieser Base ähnlich wie der gewöhnliche Campher zum Cymol. Nach dem ganzen Verhalten des Cinchonins gegen Oxydationsmittel und schmelzende Alkalien ist es wahrscheinlich, dass dieses Wasser nicht an dem normalen Chinolin, sondern am Benzolkern des reducirten Chinolinrestes angelagert ist. Die Zurückführung des Cinchens in Cinchonin würde demnach ein ähnliches Problem sein, wie die ebenfalls noch ungeklärte Aufgabe Cymol in Campher umzuwandeln.

Wenn nun auch die Annahme eines zweiten Chinolinrestes und zwar eines methylirten Tetrahydrochinolins noch weiterer experimenteller Anhaltspunkte bedarf, so scheint doch durch die bisherigen Untersuchungen soviel festgestellt, dass das Cinchonin ausser dem Chinolin einen reducirten Pyridinrest enthält, welcher noch ein Methylen an Stickstoff gebunden enthält.

Eine eingehendere Beschreibung der Eigenschaften und Gewinnung der oben erwähnten Derivate des Cinchonins: des Cinchoninchlorids,  $C_{19}H_{21}N_2Cl$ , des Cinchens,  $C_{19}H_{20}N_2$ , Apocinchens,  $C_{18}H_{17}NO$ , und Oxyapocinchens,  $C_{18}H_{17}NO_2$ , beabsichtige ich später an anderem Orte zu geben.

München, den 12. August 1881.

### 351. H. Freiherr v. Pechmann: Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

#### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner ersten Mittheilung über die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass diese Säure die Fähigkeit besitzt, mit Phenol unter Wasserabspaltung ein Condensationsprodukt zu bilden, welches nach Constitution und Eigenschaften als ein Phtalein, das Monoxydiphenylphtalid, erkannt worden ist. Analog constituirte Verbindungen entstehen durch Einführung anderer Phenole in die Benzoylbenzoësäure. Ihre Bildung erfolgt nach demselben Gesetz, welches für die Entstehung des Monoxydiphenylphtalids hergeleitet wurde. Dargestellt und genauer untersucht sind die Condensationsprodukte aus Resorcin und Pyrogallol. Fasst man dieselben als gemischte Phtaleine auf, so können sie als Benzolresorcinphtalein und Benzolpyrogallolphtalein bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1608.



Dasselbe ist isomer mit dem Phenolphthalein. Während die Vereinigung der Benzoylbenzoësäure mit dem gewöhnlichen Phenol nur unter Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels stattfindet, bedarf es eines solchen zur Entstehung dieses neuen Körpers nicht. Es wird hier an das entsprechende Verhalten der Phtalsäure gegen Resorcin erinnert. Zur Darstellung des Phthaleins wird ein Gemenge von 2 Theilen Benzoylbenzoësäure mit 1 Theil Resorcin im Oelbade 1 Stunde lang auf 195—200° erhitzt. Die Schmelze, welche nicht stark gefärbt sein soll, wird zur Entfernung unangegriffenen Resorcins mit Wasser ausgekocht, hierauf am besten mit wenig heissem Alkohol angerührt und nach Zusatz von soviel verdünntem Ammoniak, dass die Lösung eben braun gefärbt ist, unter zeitweiligem Wasserzusatz auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden und die Lösung farblos geworden ist. Bei einer gut gelungenen Schmelze hat sich dann das Phthalein in Form rothbrauner Körner abgeschieden, sonst als flüssiges, beim Erkalten erstarrendes Harz. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in heissem Aceton, filtrirt von einem ungelöst bleibenden, später zu besprechenden anhydridartigen Körper ab, verjagt das Aceton und löst den braunen Rückstand in wenig kochendem Chloroform, woraus nach einigem Stehen das Phthalein auskrystallisiert. Zur vollständigen Reinigung ist Behandlung der Krystalle mit Thierkohle und wiederholtes Lösen in Aceton, Abdestilliren desselben und Krystallisation aus heissem Chloroform nötig. Die Mutterlange enthält noch Phthalein, welches durch Einengen daraus gewonnen werden kann, und einen dritten, später zu besprechenden Körper. Das so gereinigte Phthalein bildet glasglänzende, zusammengewachsene, einen Stich in's Röthliche besitzende Prismen, die 1 Molekül Chloroform enthalten. Dasselbe entweicht beim Kochen mit Wasser, wobei die Substanz vorübergehend weich wird und dann wieder krystallinisch erstarrt, oder beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 113—114°; einmal geschmolzen liegt der Schmelzpunkt bei 175—176°.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> + CHCl <sub>3</sub>	Gefunden
CHCl <sub>3</sub>	27.3	26.7 pCt.
C	57.6	57.8 -
H	3.4	3.58 -

Der Körper löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser, nicht in Ligroin. Die chloroformhaltigen Krystalle sind schwer löslich in Chloroform, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich, beim Erwärmen entsteht Anthrachinon. Bei

längerem Erhitzen für sich auf 200° tritt Zersetzung ein unter Bildung einer in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Substanz, welche sich auch in der Rohschmelze vorfindet. Versetzt man die Lösung des Phtaleins in Alkohol oder Eisessig mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig grün und blau. Die entstandene Verbindung mit Salzsäure ist nicht beständig. Wasser fällt aus der Lösung farblose Flocken unveränderter Substanz. Eine ähnliche, gefärbte Verbindung des Orcinphthaleins mit Salzsäure beschreibt E. Fischer<sup>1)</sup>.

In Alkalien löst sich das Phtalein mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; Säuren fällen aus der Lösung farblose Flocken. Beim Kochen mit mässig concentrirter Lauge tritt Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure ein. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen unveränderte Substanz in Oeltropfen aus.

### Diacetyläther.

Das Vorhandensein zweier Hydroxyle wurde durch Darstellung einer Diacetylverbindung nachgewiesen. Dieselbe entsteht durch 1 bis 2ständiges Kochen von 1 Theil Phtalein mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus Alkohol in schönen, wohlausgebildeten Prismen. Schmelzpunkt 137°. Die Formel  $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.66 pCt.
H	4.48	4.99 -

### Einwirkung von Brom.

Dibromsubstitutionsprodukt,  $C_{20}H_{12}Br_2O_4$ . Lässt man auf eine Lösung des Phtaleins in Eisessig die für 2 Moleküle Phtalein berechnete Menge Brom wirken, so erhält man nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit wässriger, schwefliger Säure durch Umkristallisiren aus Alkohol farblose Krystalle eines Körpers obiger Zusammensetzung. Schmelzpunkt 219°. Die beiden Bromatome sind in den Resorcinrest getreten.

	Berechnet	Gefunden
C	50.42	49.7 pCt.
H	2.52	2.98 -
Br	33.61	33.6 -

Die alkalische Lösung ist gelbbraun.

Behandelt man dagegen das Phtalein mit einem grossen Ueberschuss von Brom, so wird es in Benzoylbenzoësäure und Tribrom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 68.

resorcin (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 103°) gespalten. Eine ähnliche Spaltung erleidet das Kresolphthalein von Fraude<sup>1)</sup>.



Diese Säure ist isomer mit Phenolphthalin. Sie entsteht durch Reduktion des Phtaleins in ammoniakalischer Lösung mittels Zinkstaub. Wenn alle Substanz in Lösung gegangen und diese farblos geworden ist, wird angesäuert und mit Aether extrahirt. Den Verdunstungsrückstand krystallisiert man mehrere Male aus verdünntem Eisessig um. Glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner. Schmelzpunkt 184°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.02 pCt.
H	5.00	5.09 -

Der Körper zeigt die Phtaleinreaktion. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz lösliches Anthranol, das durch Oxydation in das entsprechende Oxanthranol (Phtalidein) übergeht. Seine Lösung in Schwefelsäure ist rothviolett und zeigt kein charakteristisches Absorptionsspektrum.

#### Benzolresorcinphthaleinanhydrid, C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>.

Die Entstehung desselben beruht auf einer ätherartigen Verkettung zweier Phtaleinmoleküle unter Austritt von Wasser. Es entsteht in reichlicher Menge beim Kochen einer Lösung des Phtaleins oder der zu dessen Bildung nöthigen Mengen Benzoylbenzoësäure und Resorcin in 4 Theile Eisessig mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure. Während hierbei die anfangs grüngefärbte Lösung durch blau und violett in roth übergeht, scheidet sich das Anhydrid allmählich als Krystallpulver ab, welches zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach dem Waschen mit Eisessig und Alkohol stellt es ein schwachgrünlich gefärbtes Krystallmehl dar, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, leicht in heissem Nitrobenzol löslich ist. In Alkalien löst es sich nur langsam mit der Farbe des Broms; in dieser Lösung wird es unter Wasseraufnahme gespalten und Phtalein regeneriert. Fällt man eine schwach alkalische Lösung nach längerem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, zieht den Niederschlag mit Alkohol aus und behandelt nach dem Verdunsten desselben mit Aceton und Chloroform, wie oben für die Reinigung des Phtaleins angegeben, so erhält man die für das Phtalein so charakteristische Chloroformverbindung. Gegen concentrirte Schwefelsäure und überschüssiges Brom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 159.

verhält sich das Anhydrid wie das Phtalein. — Zur Reingewinnung des Anhydrids löst man das Rohprodukt unter Erwärmung in möglichst wenig verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Natronlauge, versetzt dann mit Essigsäure und Wasser bis zur Trübung und lässt in der Wärme stehen. Es scheiden sich dann farblose Krystallnadeln der reinen Verbindung ab, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 285° unter Bräunung schmelzen. Obige Formel verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	77.7	77.2 pCt.
H	4.05	4.3 -

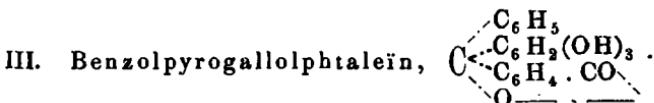
Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in farblosen Schuppen krystallisirende Diacetylverbindung, die bei 245° schmilzt.

	Berechnet für C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub>	Gefunden
C	75.2	74.9 pCt.
H	4.3	4.3 -

### Fluorescirender Körper.

In den Chloroformmutterlaugen des Phtaleins ist eine Verbindung enthalten, welche sich in sehr reichlicher Menge bei der eben beschriebenen Darstellung des Anhydrids bildet, sowie auch beim Erhitzen des Phtaleins für sich. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löslich ist. Man trennt sie am schnellsten von dem gleichzeitig entsprechenden Phtalein dadurch, dass man die vom Phtaleinanhydrid abgesangte Mutterlauge in stark bewegtes Wasser giesst, die sich ausscheidenden, grünen Flocken zur Zerstörung des Phtaleins kurze Zeit mit starker Natronlauge kocht und nach dem Erkalten mit Salmiak fällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet ein chokoladefarbenes Pulver, welches weder in krystallinischem Zustande, noch sonst nachweisbar analysenrein erhalten werden konnte. Ein seinem ganzen Verhalten nach damit identisches Produkt entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure. Der hier vorliegende Körper gehört wohl zur Klasse der durch Verketzung zweier oder mehrerer Resorcinmoleküle entstehenden Resorcinäther, welche von Barth und Senhofer, Kopp, Böttlinger, Annenheim und Barth und Weidel nach verschiedenen Methoden erhalten und von letzteren Autoren<sup>1)</sup> als das Reaktionsprodukt von concentrirter Salzsäure auf Resorcin ausführlicher untersucht worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1464



Dieses Phtalein entsteht bei einstündigem Erhitzen von 2 Theilen Benzoylbenzoësäure mit 1 Theil Pyrogallol auf 195—200°. Die Condensation erfolgt also wie bei der Galleinbildung aus Phthalsäure und Pyrogallol ohne Zusatz wasserentziehender Mittel. Die dunkelgefärzte Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst, sofort mit überschüssiger Salmiaklösung versetzt und der getrocknete, harzartige Niederschlag in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird mit etwas Benzol versetzt und der Aether zu zwei Dritteln abdestillirt, worauf sich nach einigem Stehen das Phtalein in nur wenig gefärbten Krystallkrusten absetzt. Dieselben werden mit Aether gewaschen und einige Male aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, zusammenhängende, vierseitige Täfelchen, welche 1 Molekül Essigsäure enthalten. Schmelzpunkt 189—190°.

	Berechnet	Gefunden
für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		
C      66.6	67.0 pCt.	
H      4.6	4.4 -	

Dieselben verlieren die Essigsäure beim Erhitzen auf 120—130°, ohne zu schmelzen, und geben so bei der Analyse:

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C      71.86	72.15 pCt.	
H      4.11	4.19 -	

Das Phtalein löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, etwas in kochendem Wasser, garnicht in Ligroin. Die frisch bereitete Lösung in Alkalien ist schön grün, wird aber bei längerem Stehen allmählich, beim Aufkochen sofort braun. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun und färbt sich beim Erhitzen unter Anthrachinonbildung und gleichzeitiger, reichlicher Entwicklung von schwefriger Säure dunkel. Mit Salzsäure geht das Phtalein eine blaugrün gefärbte Verbindung ein. Versetzt man eine alkoholische Lösung in der Kälte mit etwas Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig blau, bald jedoch tritt unter Ausscheidung schwarzer Flocken Entfärbung ein.

Der Triacetyläther entsteht leicht beim Kochen des Phtaleins mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und bildet feine Nadelchen, welche in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind und nur aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 231°. Die Formel C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> verlangt:

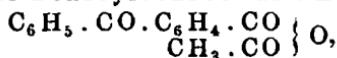
	Berechnet	Gefunden
C	67.83	68.05 pCt.
H	4.35	4.33 -

Die Trioxytriphenylmethancarbonsäure entsteht bei Reduktion des Phtaleins durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub. Sie ist ein besonders in alkalischer Lösung sehr veränderlicher Körper, welcher durch Condensation und nachfolgende Oxydation in ein Oxanthranolderivat übergeführt werden kann.

352. H. Freiherr v. Pechmann: Condensation der Orthobenzoylbenzoësäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 13. August.)

Die Orthobenzoylbenzoësäure verbindet sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Diphenylphthalid und dessen Homologen. Die Reaktion erfolgt in demselben Sinne wie bei der Synthese der gemischten Phtaleine aus Benzoylbenzoësäure und Phenolen. Schon bei der Darstellung der Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäure und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Methode wurde die Beobachtung gemacht, dass das Reaktionsprodukt nicht vollständig in Soda löslich ist. Unterwirft man den ungelöst bleibenden Rückstand der Destillation, so geht über der Thermometergrenze ein zähflüssiges, schwach grün fluorescirendes Destillat über, welches nichts anderes ist, als das von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> zuerst aus Phtalylchlorid dargestellte Phtalophenon, welches von Baeyer<sup>2)</sup> ausführlich untersucht und als Diphenylphthalid erkannt worden ist. Man erhält dasselbe auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylbenzoësäure und Benzol. Sehr rein und in quantitativer Ausbeute entsteht es, wenn man von dem gemischten Anhydrid der Benzoylbenzoë- und Essigsäure,



ausgeht. Diese Verbindung entsteht schon bei Wasserbadhitze durch Digestion von 1 Theil Benzoylbenzoësäure mit 2 Theilen Essigsäure-anhydrid. Nach 2—3 Stunden mischt man mit dem gleichen Volum Alkohol und giesst in eine Krystallisierschale. Das Anhydrid scheidet sich dann in prächtigen, centimetergrossen, kochsalzhähnlichen Krystallen ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 112°, und die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 11. Juni 1877.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 50.