

497. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtaleingruppe III.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Ueber Orcinphthalein.

Vor einiger Zeit haben wir über eine Untersuchung des Hydrochinonphthaleins berichtet, welche Aufklärung darüber bringen sollte, weshalb dieser Körper sich in seinen Eigenschaften so wesentlich von dem isomeren Fluorescein unterscheidet¹⁾. Wie schon damals angekündigt, haben wir auch das Orcinphthalein einer entsprechenden Prüfung unterworfen. Die Ergebnisse derselben bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Das von Emil Fischer²⁾ zuerst beschriebene Orcinphthalein weicht schon in seiner Bildungsweise vom Fluorescein ab: es entsteht nicht wie dieses durch directes Zusammenschmelzen der Componenten, sondern nur unter Anwendung eines Condensationsmittels. Noch grösser aber ist der Unterschied der Eigenschaften: das farblose Orcinphthalein löst sich in Alkalien mit carminrother Farbe ohne Fluorescenz. Trotz der grossen Analogie des Orcins mit seinem niederen Homologen steht daher das Phtalein des ersteren in Bildung und Eigenschaften dem Phenolphthalein näher als dem Fluorescein.

Wie bei der Untersuchung des Hydrochinonphthaleins, so erschien es uns auch in diesem Falle nothwendig, zu ermitteln, ob das den Orcinresten angehörige anhydridartige Sauerstoffatom im Orcinphthalein zu einem ebenso festen Ringe gebunden ist, wie das entsprechende Atom im Fluoresceinmoleköl:



Hierüber konnte wieder das Verhalten bei der Benzoylirung in alkalischer Lösung Aufschluss geben. Enthält das Orcinphthalein entsprechend dem Fluorescein, einen Pyron- bzw. Xanthon-Ring, so war die Bildung eines Dibenzoates zu erwarten. Von einem weniger beständigen Anhydridringe war dagegen anzunehmen, dass er bei der beabsichtigten Behandlung gesprengt werden, und dass in Folge der Bildung zweier neuer Hydroxylgruppen ein Tetrabenzozat entstehen würde.

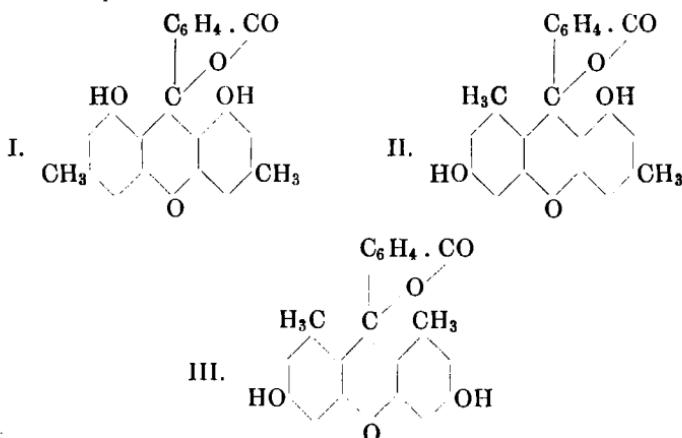
Der Versuch hat im ersteren Sinne entschieden: das nach E. Fischer dargestellte Orcinphthalein gab, der Schotten-Baumannschen Reaction unterworfen, ein wohlcharakterisiertes Dibenzoat; eine

¹⁾ Diese Berichte 28, 2959.

²⁾ Ann. d. Chem. 183, 63.

directe Benzoylbestimmung bewies unzweifelhaft die Formel $C_{22}H_{14}O_5$ ($C_7H_5O)_2$.

Bei der Isolirung dieses Körpers wurden nun aber noch zwei andere Substanzen erhalten, welche durch Lösungsmittel nur unvollkommen getrennt werden konnten, und von denen die eine beim Verseifen mit alkoholischem Kali eine kirschothe, die andere eine grün fluorescirende Lösung gab. Dies führte zu der Vermuthung, dass in dem rohen Orcinphthalein ein Gemenge der drei möglichen structur-isomeren Körper:



vorliege. Diese Vermuthung hat durch die eingehendere Untersuchung ihre Bestätigung gefunden. Die dritte Formel kommt unzweifelhaft dem fluorescirenden Körper zu, welcher ein wahres Homofluorescein¹⁾ ist, das mit Brom ein Eosin liefert; welche Formel jeder der beiden anderen Verbindungen zu ertheilen ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

Um die drei Isomeren zu unterscheiden, möge das E. Fischer-sche, in Alkali mit carmiurother Farbe lösliche Orcinphthalein mit α , das in Alkali kirschoth lösliche mit β , und die fluorescirende Verbindung mit γ bezeichnet werden.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Entstehung der Isomeren beeinflussen. Es ergab sich, dass bei Anwendung von Schwefelsäure, Chlorzink, Zinn-tetrachlorid, Phosphorpenoxyd oder Eisenchlorid als Condensationsmittel der Hauptsache nach α - und β -Orcinphthalein in ungefähr gleichen

¹⁾ Mit dem Namen Homofluorescein hat H. Schwarz (diese Berichte 13, 543) wenig zweckmässig eine aus Orcin und Chloroform erhaltene, dem Fluorescein ähnliche Verbindung bezeichnet, welche später von E. Grimaux (Compt. rend. 110, 1074) mit dem Orcinaurin von M. Nencki (Journ. pr. Chem. 25, 273) identifiziert wurde.

Mengen entstehen, während die γ -Verbindung nur untergeordnet auftritt; erhitzt man aber die Componenten mit glasiger Phosphorsäure, so wird die γ -Verbindung in relativ besserer Ausbeute erhalten.

Die Trennung der Isomeren stützt sich auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. α -Orcinphthalein ist nur in Kalilauge löslich, nicht aber in Ammoniak oder kohlensauren Alkalien; die β -Verbindung löst sich leicht auch in den letzteren, nicht aber in einer Lösung von Ammonsесquicarbonat; γ -Orcinphthalein endlich verbindet sich schon mit Ammoniakdämpfen zu einem im Wasser leicht löslichen Ammonsalze.

Die Thatsache, dass bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin nicht nur ein Phtalein entsteht, sondern die drei structurell möglichen Isomeren nebeneinander, legt die Frage nahe, ob nicht die Bildung des Fluoresceins gleichfalls von der Entstehung der zwei ausser ihm noch denkbaren Resorcinphthaleine begleitet ist. Es liegen bisher, soweit uns bekannt, keine Thatsachen vor, welche einen Anhalt zu einer solchen Vermuthung geben könnten¹⁾. Auch haben einige Versuche, welche dahin zielten, die Fluoresceinbildung unter verschiedenen Bedingungen zu studiren, stets nur Fluorescein gefiebert.

Von den Homologen des Resorcins wurden bisher die folgenden auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Fluoresceinen geprüft.

Kresorcin, Dioxytoluol, $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 2 : 4$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid, die dem Fluorescein durchaus gleichende Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5$, welche durch Brom in ein Eosin übergeführt wird²⁾.

Orcin, Dioxytoluol, $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 3 : 5$, liefert mit Phtalsäureanhydrid unter Mitwirkung eines Condensationsmittels die drei in dieser Abhandlung beschriebenen isomeren Phtaleine, darunter das wahre Orcinfluorescein.

Dioxytoluol, $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 2 : 6$, giebt die Fluorescein-reaction; die entstehende Verbindung wurde nicht isolirt³⁾.

Dioxy-*m*-xylol, $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 3 : 2 : 4$, desgl.⁴⁾.

β -Orcin, Dioxyxylol, $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 4 : 2 : 6$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure kein Fluorescein; in Gegenwart von Schwefelsäure eine, dem E. Fischer'schen Orciaphthalein ähnliche Verbindung, welche aber nicht analysirt wurde⁵⁾.

¹⁾ Vergl. übrigens A. Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 4.

²⁾ E. Knecht, Ann. d. Chem. 215, 83.

³⁾ C. Ullmann, Diese Berichte 17, 1914.

⁴⁾ R. Wischin, Diese Berichte 23 3114.

⁵⁾ E. Knecht, diese Berichte 15, 1070.

Dioxy-*m*-Xylol, *m*-Xylorcin, $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{OH}:\text{OH} = 1:3:4:6^1$), verhält sich wie Mesorcin (s. u.).

Dioxy-*o*-Xylol, vermutlich $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{OH}:\text{OH} = 1:2:3:5$, giebt mit Phtalsäureanhydrid allein Fluoresceïnschmelze²⁾.

Mesorcin, Dioxyimesitylen, $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{CH}_3:\text{OH}:\text{OH} = 1:3:5:2:4$, verharzt mit Phtalsäureanhydrid allein; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht ein fluorescirendes Condensationsproduct, welches aber auch ohne Mitwirkung der Phtalsäure gebildet wird³⁾.

Diisoamylresorcin giebt kein Fluoresceïn⁴⁾.

An denjenigen *m*-Dioxybenzolen, welche eine freie *o*-Stellung gegenüber der einen und eine freie *p*-Stellung gegenüber der zweiten Hydroxylgruppe besitzen, ist also wenigstens die Fluoresceinreaction beobachtet worden — mit Ausnahme des β -Orcins. Das Verhalten dieses Körpers erscheint um so auffallender, als seine Constitution gerade die Bildung eines Fluoresceïns ohne das Auftreten von Isomeren erlaubt; doch ist die Sache nicht genügend untersucht, um bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen. Das Verhalten des Orcins gegen Phtalsäure lehrt aber, dass die Eigenschaften der substituierten Fluorane sehr wesentlich von der Isomerie beeinflusst werden: offenbar erhöhen gewisse Substituenten in gewissen Stellungen die Fluorescenzfähigkeit der Muttersubstanz (Fluoresceïn), während sie dieselbe in anderen Stellungen schwächen oder gar aufheben können (die 3 Orcinphthaléine).

Hierdurch findet wohl zugleich das Verhalten des Hydrochinonphthaléins seine Erklärung, welches trotz des Fehlens der Fluorescenz kaum etwas anderes als ein Dioxyfluoran sein kann. Auch in der Xanthongruppe wurden einige, freilich bisher vereinzelte Beobachtungen gemacht, welche auf ähnliche Verhältnisse hinweisen.

Specieller Theil.

Das Rohproduct.

Man erhält das Rohproduct am bequemsten nach der Vorschrift von Emil Fischer, doch ist die Ausbeute an γ -Orcinphthaléin eine höhere, wenn statt der concentrirten Schwefelsäure Phosphorpentoxyd als Condensationsmittel verwendet wird. Die Trennung der drei isomeren Phthaléine gestaltet sich dann folgendermaassen.

Die Rohschmelze wird in Wasser gegossen, und der entstehende orangegefärbte Niederschlag durch Natronlauge wieder in Lösung gebracht. Verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die drei Phthaléine, die man durch Waschen mit heißem Wasser von anorganischen Bei-

¹⁾ F. Pfaff, diese Berichte 16, 1351.

²⁾ E. Pfannenstill, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 156.

³⁾ E. Knecht, Ann. Chem. 215, 101.

⁴⁾ W. Königs u. C. Mai, diese Berichte 25, 2653.

mengungen befreit. Der Rückstand wird nun bei ca. 120° getrocknet, fein zerrieben und unter einer Glocke einige Stunden Ammoniak-dämpfen ausgesetzt. Durch Wasser wird dann das Ammonsalz des γ -Orcinphaleins mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz gelöst. Aus dem Rückstaude löst verdünnte Lösung (1:15) von Ammonsesquicarbonat noch etwas fluorescirenden Körper, sodass nur ein Gemenge von α - und β -Orcinphalein bleibt. Kalte Sodalösung nimmt daraus alles β -Orcinphalein auf, und es bleibt die fast reine α -Verbindung zurück.

Vollkommen scharf ist diese Trennung, besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen, nicht; sie genügt aber als Vorarbeit für die weitere Reinigung, welche bei den einzelnen Verbindungen näher beschrieben ist.

α -Orcinphalein.

Man erhält diese Verbindung ausser nach dem eben angegebenen Verfahren auch durch Auswaschen des Rohproductes mit wässrigem Ammoniak, bis dieses nicht mehr kirsroth sondern blauroth abläuft. Der Rückstand ist fast reines α -Orcinphalein und giebt aus Eisessig sofort farblose Krystalle. Diese sind rein, wenn ihre Lösung in Soda durch Schütteln mit Aether völlig entfärbt wird oder dabei nur schwach blauroth nicht aber kirsroth gefärbt bleibt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der reinen Verbindung gegen Alkalien. Kalilauge und Natronlauge lösen den Körper leicht mit blaurother Farbe. Von Ammoniak- und Soda-Lösung wird er mit derselben Farbe aufgenommen, jedoch von ersterem in der Kälte nur wenig, von letzterem nur in der Wärme und auch dann schwer. Die Lösungen in Soda und Ammoniak werden durch Schütteln mit Aether entfärbt, wobei das Phtalein in den Aether übergeht. Wieder Erwarten zeigte eine Lösung in sehr verdünnter Kalilauge das gleiche Verhalten¹⁾. In allen Fällen resultirte eine farblose ätherische Lösung, welche beim Verdunsten das freie farblose Phtalein hinterliess und dasselbe an concentrirte Alkalilauge unter Rothfärbung der letzteren wieder abgab. Diese Beobachtungen beweisen die äusserst schwach saure Natur des α -Orcinphaleins²⁾.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Phtaleins mit alkoholischem Kali bildet sich ein in Alkohol unlösliches blaues Kaliumsalz, das in kleinen bronceglänzenden Nadelbüscheln ausfällt.

Das von E. Fischer beschriebene rothe Salzsäure-Additionsproduct haben wir auch mit dem reinen α -Phtalein erhalten.

¹⁾ Der Aether war für diesen Versuch, um etwaige Spuren von Säuren zu entfernen, vorher mit Natronlauge gewaschen.

²⁾ Auch Hydrochinonphtalein wird seiner Lösung in Soda durch Aether unter Entfärbung entzogen; Phenolphalein dagegen nicht.

Das von E. Fischer beschriebene, braun gefärbte Monoacetat, welches nach seiner Angabe beim Umkristallisiren des Phtaleins aus Eisessig entstehen soll, wurde von uns nie beobachtet. Ebensowenig bildete es sich beim Erhitzen des α -Phtaleins mit Eisessig im Rohr auf 150° oder 180°, wobei nur die ungefärbten Krystalle des Phtaleins zurückgewonnen wurden. Die Analysen E. Fischer's, sowie seine qualitativen Angaben sind aber in so guter Uebereinstimmung mit den von uns am β -Phtalein (s. d.) gemachten Beobachtungen, dass die Identität beider Körper sehr wahrscheinlich ist.

α -Orcinphthalidbenzoat. Rohes Orcinphthalin wurde in Natronlauge gelöst, der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen, und das gelbe Rohprodukt mit heissem Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich fast farblose Krystalle aus, die, mit Ligroin (welches die Benzoylderivate der isomeren Phtaleine aufnimmt) und dann mit wenig Alkohol und Benzol ausgekocht, farblos wurden. Zweimaliges Umkristallisiren durch Lösen in Benzol und Verdünnen mit Alkohol lieferte das Benzoat in farblosen Krystallen vom Schmp. 284—285°. Eine Benzoylbestimmung nach der von uns ausgearbeiteten Methode¹⁾ ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_6(C_7H_5O)_4$	61.5	pCt. Benzoësäure.
» » $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$	43.0	»
Gefunden	43.3	»

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin. Er ist unlöslich in Alkalien und wird durch alkoholisches Kali erst beim Kochen verseift, wobei sich die Lösung blauroth färbt und das oben erwähnte Kaliumsalz ausscheidet.

Tetrabrom- α -Orcinphthalin. Reines α -Phtalein wurde in heissem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom in Eisessig versetzt, wobei sich sofort gelbliche Nadeln ausschieden. Aus heissem Nitrobenzol wurden flache gelbliche Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 46.67.

Die Verbindung löst sich in Natronlauge mit violetter, nicht intensiver Farbe, die beim Erhitzen kräftiger und rein blau wird; beim Erkalten tritt wieder die röthlichblaue Färbung ein.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2965. Es war uns damals entgangen, dass zur Bestimmung der Acetylgruppe bereits früher von J. Lewkowitsch (Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 985) und von R. Henriques (Chem.-Ztg. 17, 637, 916) ein dem unsrigen gleiches Verfahren in Anwendung gebracht worden ist.

α -Orcinphthalin¹⁾). Bei dem Versuche das Orcinphthalin in das zugehörige Phtalin überzuführen erhielt E. Fischer ein amorphes Product, welches er nicht zu reinigen vermochte. Er führte dasselbe mittels Essigsäureanhydrid in ein gut krystallisirendes Acetat über, für welches er den Schmp. 211° angab, und aus dessen Analyse er auf die Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ schloss. Hieraus ergab sich die Folgerung, dass das Phtalein bei der Reduction 4 Atome H aufnimmt und dann so gleich oder durch die Wirkung des Essigsäureanhydrids ein Molekül Wasser abgibt, während 2H aus den beiden OH-Gruppen gegen Acetyl ausgetauscht werden».

Diese Auffassung konnte bei der damaligen symmetrischen Formulirung der Phtaleine als berechtigt gelten. Mit der Zugehörigkeit dieser Körper zur Triphenylmethangruppe ist sie dagegen unvereinbar. Es erschien deshalb geboten, die Reduction mit dem reinen α -Orcinphthalin noch einmal vorzunehmen. Dabei wurde ohne weiteres ein gut krystallisirendes Phtalin erhalten, dessen Analysen zu der Formel $C_{22}H_{18}O_5$ führten. Demnach nimmt das α -Orcinphthalin bei der Reduction, ebenso wie andere Phtaleine, in normaler Weise zwei Wasserstoffatome auf. Mit Essigsäureanhydrid lieferte das Phtalin ein Acetat, dem nach den Analysen die Formel $C_{24}H_{18}O_5$ zukommt; dasselbe wird allerdings unter gleichzeitiger Acetylierung und Wasserabspaltung gebildet, es weicht aber in Eigenschaften und Zusammensetzung erheblich von den Angaben E. Fischer's ab²⁾.

α -Phtalein wurde in Natronlauge gelöst und mit Zinkstaub einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei bald Entfärbung eintrat. Schwefelsäure fällte jetzt weisse Flocken des Phtalins, welche sich, in Eisessig gelöst, als dicke quadratische Krystalle ausschieden. Durch zweimaliges Umkristallisiren aus 80 prozentiger Essigsäure wurde die Substanz analysenrein erhalten. Auf 130° erhitzt zerfielen die Krystalle, wohl unter Wasserabgabe, und gaben nun folgende Analysenzahlen:

¹⁾ Darstellung und Analysen dieser Verbindung wurden von Dr. Erich Saul ausgeführt.

²⁾ Die Abweichung unserer Beobachtungen von den Angaben Emil Fischer's haben nichts Ueberraschendes. Seine Arbeit über Orcinphthalin, welche einen Theil seiner Doctordissertation bildete, wurde vor mehr als 20 Jahren ausgeführt. Nach persönlicher Mittheilung des verehrten Collegen musste derselbe sich damals sowohl die Phtalsäure als das Orcin mühsam selbst darstellen und verfügte in Folge dessen nur über kleine Mengen des Phtaleins, welche zu einer Trennung von Isomeren nicht entfernt ausgereicht hätten. Hierin finden gewiss seine abweichenden Angaben über die Hydrirung des Orcinphthalins ihre Erklärung. Dass die Theorie damals noch keine zuverlässige Führerin sein konnte, wurde schon oben erwähnt. R. M.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_5$.

Procente: C 72.53, H 5.49.

Ber. für $C_{22}H_{18}O_5$.

Procente: C 72.92, H 4.97.

Gef. » » 72.93, 72.55, » 4.97, 4.91.

Das Phtalin schmilzt unter plötzlichem Aufschäumen bei 256° zu einer klaren Flüssigkeit und geht dabei in Phtalein über. Es zeigt im Uebrigen die von E. Fischer für den amorphen Körper angegebenen Eigenschaften. Am leichtesten erfolgt der Uebergang in das Phtalein, wenn die heisse Lösung in Natronlauge mit Ferricyankalium oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phtalin mit schwach gelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert. Fügt man aber zu der kalten Lösung etwas Braunstein, so färbt sie sich sofort rothbraun und nach Zusatz von Wasser nimmt Aether das regenerirte Phtalein auf. (Eine Phtalideinbildung, die unter diesen Umständen beim Phenolphthalin eintritt, ist hier natürlich nicht möglich.)

Zur Ueberführung in das Acetat wurde das Phtalin zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, und die Lösung in Alkohol gegossen. Es schieden sich dicke Rhomboeder aus, die zweimal aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert den constanten Schmp. 219° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}O_5$.

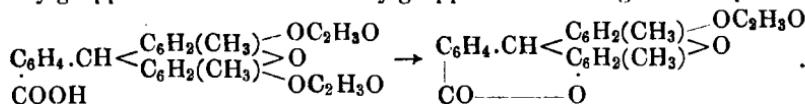
Procente: C 74.61, H 4.66.

Gef. » » 74.36, 74.22, » 4.63, 4.48.

(E. Fischer fand für sein Acetat C 72.26, H 4.88, während sich für die von ihm angenommene Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ berechnet C 72.55, H 5.11.)

Der Körper ist in Alkalien unlöslich; alkoholisches Kali verseift ihn beim Kochen zu Phtalin, denn die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und färbt sich, erwärmt, auf Zusatz von Ferricyankalium blauroth. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Braunstein verhält er sich genau wie das Phtalin.

Die aus der Analyse hervorgehende Formel $C_{24}H_{18}O_5$ lässt sich in der Art interpretiren, dass man annimmt, es entstehe zunächst das normale Diacetat des Phtalins, welches dann aber zwischen der Carboxylgruppe und einer der Acetoxygruppen 1 Mol. Essigsäure abspaltet:



Man könnte auch geneigt sein, dem Körper die doppelte Molekulargrösse zuzuschreiben und die Condensation zwischen den beiden Carboxylgruppen der Phtalsäure und je zwei Hydroxylgruppen des Orcinrestes erfolgen lassen; eine so constituirte Verbindung sollte aber wohl einen höheren Schmelzpunkt haben.

β -Orcinphalein.

Das β -Orcinphalein findet sich in der kirschroth gefärbten Lösung, welche — nach Entfernung des Haupttheiles der γ -Verbindung aus dem Gemisch der Isomeren — durch Auslaugen mit Soda erhalten wird. Säuren fällen aus dieser Lösung einen hellgelben Niederschlag, der zur Reinigung in Ammoniak gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft. Den Rückstand löst man in Alkohol und setzt heißes Wasser bis zur Trübung zu. Erhitzt man nun wieder, bis diese verschwunden ist, so beginnt die Abscheidung von Krystallen. Man filtrirt die noch warme Flüssigkeit, sobald sich die Krystalle klar abgesetzt haben, um noch beige-mengte γ -Verbindung in Lösung zu halten. Diese Krystallisation wird wiederholt, bis die getrockneten Krystalle, Ammoniakdämpfen ausgesetzt, ihre Farbe nicht mehr ändern und dann mit Wasser keine fluorescirende Lösung geben.

Die so erhaltenen Krystalle sind meistens ein Gemenge von mehr oder weniger bräunlichen Nadeln und orange gefärbten Blättchen, welche aber beiderseits reines β -Phtalein sind. Um die Nadeln allein zu erhalten, lässt man die verdünnte alkoholische Lösung (1:20) heiß in die 10fache Menge kalten Wassers laufen und digerirt auf dem Wasserbade, bis die milchweisse Trübung sich in die mikroskopischen Nadelbüschel verwandelt hat.

Wird dagegen das Phtalein in der 10fachen Menge Alkohol heiß gelöst, nun das halbe Volumen Wasser zugesetzt und gekocht, so scheiden sich ziemlich grosse, orange gefärbte sechseckige Tafeln aus, bei denen 2 gegenüber liegende Ecken abgerundet erscheinen. Sie verlieren selbst bei 205° kein Krystallwasser; wird die Temperatur noch höher gesteigert, so zeigt eine Bräunung der Substanz offenbar beginnende Zersetzung an. Zwar gab eine mit dem Rückstande ausgeführte Elementaranalyse nahezu die Zahlen des wasserfreien Phtaleins (gefunden C 73.07, H 4.13; berechnet C 73.33, H 4.44); dieselbe kann aber unter den obwaltenden Umständen kaum als entscheidend angesehen werden.

Bei nachstehenden Analysen wurde für 1 und 2 eine Substanz benutzt, die aus Alkohol unter Wasserzusatz in Blättchen krystallisiert erhalten worden war, für 3 eine aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällte amorphe Substanz. Für 4 endlich wurde das bei der unten beschriebenen Benzoësäurebestimmung aus β -Orcinphaleindibenzozat zurückgewonnene Phtalein in Alkohol gelöst und durch Erhitzen mit Wasser krystallisiert. Für 1 und 2 wurde die Substanz im Xylobade, für 3 und 4 im Anilinbade getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5 + \frac{1}{3}H_2O$.

Procente: C 72.13, H 4.55.

Gef. » » 72.01, 72.10, 71.98, 72.13, » 4.50, 4.49, 4.23, 4.37.

Die Substanz hält also hartnäckig $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser zurück. Wie schon oben bemerkt, stimmen diese Analysen mit den von E. Fischer für sein »Monacetylorcinphthalein« angegebenen Zahlen (72.13 pCt. C und 4.46 pCt. H) überein. Auch die folgenden Beobachtungen weisen auf die Identität beider Körper hin. Löst man die nadelförmigen Krystalle des β -Phtaleins unter gelindem Erwärmen in Eisessig, so krystallisiren beim Erkalten wieder nahezu farblose Nadeln; kocht man dagegen die Lösung stark ein, so scheiden sich beim Erkalten gelbrotbe Blättchen aus. — Aus verdünnter alkalischer Lösung wird das Phtalein durch Essigsäure weiss gefällt.

Das β -Orcinphthalein zeigt keinen Schmelzpunkt. Es ist leicht löslich mit brauner Farbe in Alkohol, Holzgeist und Essigäther, schwer löslich in heissem Wasser, Benzol oder Eisessig. Aether nimmt die anorphe Substanz leicht auf. Es löst sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien sowie in Ammoniak mit intensiv kirschrother Farbe, welche auch in starker Verdünnung, durch Schütteln mit Aether nicht verschwindet. Mineralsäuren fällen aus diesen Lösungen das Phtalein in gelben Flocken wieder aus. Phosphorsaures oder essigsaurer Natrium lösen beim Erwärmen ebenfalls mit kirschrother Farbe, doch verschwindet diese beim Schütteln mit Aether, welcher das Phtalein aufnimmt.

Mit ranchender Salzsäure giebt das Phtalein ein der α -Verbindung ähnliches hochrothes, in Salzsäure unlösliches Additionsproduct.

Erhitzt man den Körper mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak, so tritt sofort Entfärbung ein. Vom Zink abfiltrirt, giebt die Lösung mit Säuren einen weissen flockigen Niederschlag eines Phtalins. Dieses löst sich getrocknet schwer in heissem Benzol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen aus. Alkalien lösen es farblos; ein Tropfen Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat zu dieser Lösung gebracht, färbt sie sofort kirschrot, und Säuren fällen jetzt wieder gelbes Phtalein.

β -Orcinphthaleindiacetat. β -Orcinphthalein wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss einige Stunden gekocht, die Lösung in Wasser gegossen und der erhaltene braune Niederschlag bis zum Verschwinden der Phtaleinfärbung mit heißer Sodalösung gewaschen. Auskochen mit Ligroin gab schwach gelbliche Flocken, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol schwach gelblich gefärbte, in Büscheln gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkte 227—228° lieferten.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 70.27, H 4.51.

Gef. » » 70.04, 69.96, » 4,53, 4,59.

Das β -Orcinphthaleindiacetat ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Ligroin. Es

ist unlöslich in Alkali, wird aber von alkoholischem Kali schon bei gelindem Erwärmen verseift.

β -Orcinphthalindibenzoat. β -Orcinphthalin liefert, der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen, nur bei gelindem Erwärmen unter unvollständiger Umsetzung ein Dibenzoat. Das erhaltene braune Harz wurde mit Sodalösung verrieben und ausgekocht, dann getrocknet und mit grossen Mengen siedenden Ligroins behandelt. Die bräunlichen Ligroinausscheidungen gaben durch wiederholtes Lösen in Benzol und Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol bald die farblosen, glänzenden Krystalle des reinen Körpers.

Das β -Orcinphthalindibenzoat schmilzt bei 244—245°. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und heissem Benzol, schwerer in siedendem Ligroin, wenig löslich in Alkohol, Holzgeist und Essigäther. Alkalien lösen es nicht; beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wird es verseift.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$

Procente: C 76.05, H 4.23.

Gef. » » 75.87, » 4.25.

Die Benzoylbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$.

Benzoësäure: 43.0 pCt.

Gef. » 42.5 »

Tetrabrom- β -orcinphthalin. β -Orcinphthalin wurde mit der 17fachen Menge Eisessig gekocht, und die berechnete Menge Brom in Eisessig unter Umschütteln zugesetzt. Es schieden sich beim Erkalten braune Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen wurden, bis dieser farblos ablief. Sie wurden dann in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Der weisse krystallinische Rückstand gab, aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert, unregelmässige farblose Tafeln mit schönem Glanz.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 47.18.

Die Substanz löst sich schwer in allen Lösungsmitteln ausser heissem Nitrobenzol. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen sie mit grünschwarzer Farbe; nach starkem Verdünnen erscheint die Lösung in durchfallendem Lichte schmutzig-roth. Diese Erscheinungen stimmen vollkommen mit den von E. Fischer für sein Tetrabrom-orcinphthalin gemachten Angaben überein; es kann daher wohl kaum ein Zweifel sein, dass er das Tetrabrom- β -Orcinphthalin in Händen gehabt hat. — Der Körper hat keinerlei Farbstoffcharakter. Ammoniakdämpfe wirken nicht auf ihn ein, sodass er sich leicht aus einem Gemenge von Tetrabrom- β - und γ -Orcinphthalin isolieren.

lässt. — Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub führt ihn unter Eliminirung des Broms und gleichzeitiger Hydrirung in β -Phtalin über.

γ -Orcinphthalein.

Zur Isolirung dieses Körpers wird die, wie oben beschrieben, durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf das Rohproduct und Auslaugen mit Wasser erhaltene Lösung einige Zeit an der Luft stehen gelassen, wobei sich etwas β -Phtalein abscheidet, dann mit Schwefelsäure das γ -Phtalein gefällt und mit heissem Wasser gewaschen. Um nun Krystalle zu erhalten, löst man den Niederschlag wieder in Ammoniak, setzt Alkohol zu und säuert mit Schwefelsäure an, wobei nur eine milchige Trübung entstehen darf, und verjagt den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf. Dabei scheiden sich ziemlich grosse, schwach gelbliche Prismen aus (Analyse 1). Auch aus einer concentrirten Lösung in heissem Eisessig scheiden sich beim Erkalten dunkel orangegefärbte Krystalle aus (Analyse 2). Die Analysen der nach diesen beiden Methoden aus verschiedenen Rohproducten erhaltenen Krystalle ergaben, nachdem diese bei 180° getrocknet worden waren, folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$.

Procente: C 73.33, H 4.44.

Gef. » » 73.44, 73.66, » 4.60, 4.85.

Das γ -Orcinphthalein ist leicht löslich mit brauner Farbe in Alkohol, Holzgeist und heissem Eisessig. Aus verdünntem Alkohol wird es bei ganz langsamem Verdunsten in hellgelben Büscheln breiter, stumpfer Nadeln ausgeschieden. Es zeigt die grösste Analogie mit Fluorescein. Amorph ausgefällt, ist es stark gelb gefärbt und löst sich in Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Letztere ist nicht so intensiv wie beim Fluorescein, wird aber durch Alkoholzusatz bedeutend verstärkt. Die Substanz färbt Seide gelb. Sie löst sich beim Erwärmen in essigsaurer und phosphorsaurer Natron, wohl unter Bildung der Natriumsalze (gerade wie Fluorescein). Diese letztere Lösung fluorescirt und wird beim Schütteln mit Aether nicht entfärbt. (Unterschied von β -Orcinphthalein.) Beim Kochen mit Calciumcarbonat wird Koblenzsäure ausgetrieben, und die Substanz geht als Calciumsalz in Lösung. Kleine Mengen lösen sich beim Kochen mit gelber Farbe in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Aether nimmt den amorphen Körper leicht mit gelber Farbe ohne Fluorescenz auf. Die leichte Bildung eines Ammonsalzes, wenn er Ammoniakdämpfen ausgesetzt wird, ist schon mehrfach erwähnt. Das Ammoniak verflüchtigt sich übrigens bei längerem Liegen an der Luft wieder vollständig.

Kocht man die Substanz mit Zinkstaub und Natronlauge, so wird die Lösung sofort entfärbt, und Säuren fällen ein farbloses Phtalin

aus. Lässt man zu der entfärbten Lösung einen Tropfen Kaliumpermanganat zufließen, so zeigt sich sofort wieder die Farbe und Fluorescenz der Phtaleinlösung.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein γ -Orcinphthalieindiacetat vom Schmp. 207—208°, das durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Zusatz von Alkohol rein erhalten wurde. Es bildet farblose Prismen, die theilweise büschelförmig gruppirt sind, ist in Alkohol oder Ligroin schwer, in Benzol leicht löslich. Wässerige alkoholische Natronlauge verseift den Körper allmählich schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen. Concentrirta Schwefelsäure löst ihn ebenfalls unter Verseifung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_5(C_6H_3O)_2$.

Procente: C 70.27, H 4.51.

Gef. » » 70.03, » 4.44.

Tetrabrom- γ -orcinphthaliein. Zu dessen Darstellung wurde amorphes γ -Orcinphthaliein in Eisessig gelöst und mit Brom in Eisessig versetzt. Nach einem Stehen schieden sich Krystalle aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und in Natronlauge gelöst wurden. Die daraus durch Schwefelsäure gefällten braunen Flocken wurden aus heissem Nitrobenzol umkristallisiert, wobei sie sich in schief abgeschnittenen flachen Prismen von schwach bräunlicher Farbe ausschieden. Im Xylolbade getrocknet, gab der Körper bei der Analyse:

Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 47.87.

Dieses Homoëosin löst sich schwer in fast allen Lösungsmitteln, kann aber in geringen Mengen aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz in breiten Nadeln erhalten werden. Leicht gelöst wird es von heissem Nitrobenzol und gibt daraus die oben erwähnten Krystalle. Es löst sich mit intensiv eosinrother Farbe in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz, nur scheinen sie im auffallenden Lichte gelbroth, im durchfallenden rosa. Aus der Lösung in Ammoniak fällt der Körper durch Säuren in hellrothen Flocken, aus der Lösung in fixen Alkalien mit bräunlicher Farbe. Ammoniakdämpfe färben die Verbindung sofort rosa und verwandeln sie bei längerer Einwirkung in ein Ammonsalz mit grün-metallischem Flächenschimmer.

Seide wird durch den Körper leicht mit schön rother Farbe angefärbt, durchaus ähnlich dem Eosin, aber etwas schwächer.

Kochen mit concentrirter Natronlauge gibt zunächst eine tiefblaue Lösung und zersetzt bald die Verbindung in eine in Wasser lösliche, bromhaltige, nach Bromphenol riechende und eine durch Säure ausfällbare, bromhaltige Substanz, ein der Spaltung des Eosins

in Dibromresorcin und Dibromdioxybenzoylbenzoësäure offenbar analoger Vorgang.

Charakteristischer ist das Verhalten dieses Homoëosins gegen Natriumamalgam und Wasser, wobei es sich völlig wie Eosin¹⁾ verhält. Längere Einwirkung ergibt eine farblose Lösung, ein Tropfen Kaliumpermanganat ruft aber sofort Braunfärbung und dunkelgrüne Fluorescenz hervor. Die Bromverbindung wird also, ebenso wie Eosin, durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zugleich entbromt und zu Phtalin reducirt.

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

498. Richard Meyer und Alb. Seeliger: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper.

[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

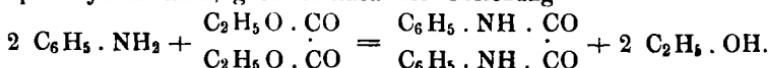
(Eingeg. am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Täuber.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Constitution eines vor 22 Jahren von de Aguiar dargestellten rothen Condensationsproductes aus 1,8-Naphtylen-diamin und Oxaläther, über welche ich bald zu berichten hoffe, erschien es mir wünschenswerth, die Reactionsverhältnisse des genannten Esters gegen aromatische Amine kennenzulernen. Auf meinen Wunsch hat deshalb Herr Alb. Seeliger die folgenden Versuche angestellt. Dieselben führten zu dem Ergebnisse, dass Aethyloxalat mit aromatischen Aminen ebenso leicht unter Abspaltung von Alkohol reagirt wie mit Ammoniak: es entstehen substituirte Oxamide, deren Natur aber wesentlich von dem Charakter der reagirenden Amine abhängt.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich sehr einfach: die Amine wurden in etwa der zehnfachen Menge Oxaläther gelöst bzw., sofern sie flüssig, damit gemischt, und die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden im Sieden gehalten. Meist schieden sich dann schon in der Hitze die im Oxaläther sehr schwer löslichen Reactionsproducte aus; da sie alle gut krystallisiren, so bot ihre Reinigung keine Schwierigkeiten. Im Gegensatze zu dem Producte aus 1,8-Naphtylen-diamin sind die erhaltenen Körper sämmtlich farblos.

Anilin und Oxaläther.

Das Reactionsproduct erwies sich als das längst bekannte Diphenyloxamid, gebildet nach der Gleichung



¹⁾ A. Baeyer, diese Berichte 8, 146.