

**407. Adolf Baeyer und Ernst Kochendoerfer:  
Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften  
in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins ist bisher nichts bekannt als eine ganz kurze Notiz von Baeyer (diese Berichte IV, 663), welche lautet: »Erhitzt man Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.« Wir haben es daher unternommen, diese Lücke in der Geschichte der Phtaleïne auszufüllen.

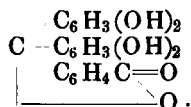
Brenzkatechin vereinigt sich beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid nicht zu einem Phtaleïn, es ist dazu die Gegenwart eines Condensationsmittels erforderlich. Wendet man, wie Baeyer es gethan hat, concentrirte Schwefelsäure an, so färbt sich die Masse schon auf dem Wasserbade sofort schön rosenroth und giebt dann mit Kalilauge eine blaue Lösung. Versucht man indessen die Reaction weiter zu führen, so färbt sich die Flüssigkeit schmutzig grün und dann braun, indem das gebildete Phtaleïn von der Schwefelsäure wieder zerstört wird. Aehnlich verläuft der Prozess bei Anwendung von Zinntetrachlorid, welches sonst bei der Darstellung von Phtaleïnen so gute Dienste leistet. Das anfangs ziemlich reichlich gebildete Phtaleïn wird nämlich in diesem Falle bald in ein braunes Harz verwandelt. Als einziges brauchbares Condensationsmittel erwies sich das Chlorzink.

**Brenzkatechinphtaleïn.**

3 Theile Phtalsäureanhydrid werden mit 2 Theilen Brenzkatechin und 3 Theilen Chlorzink im Oelbade während 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt; die braunrothe, nach dem Erkalten harte Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird so lange mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit sich eben schwach blau färbt, wodurch die überschüssige Phtalsäure gebunden wird. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Aether extrahirt und der Aether abgedampft, wobei das Phtaleïn als braune schmierige Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle ungefähr eine halbe Stunde gekocht, hierauf filtrirt und nach dem Erkalten wieder mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Phtaleïn als gelbe Masse zurück, welches jedoch trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das Brenzkatechinphtalein löst sich in ätzenden Alkalien mit schöner rein blauer, in kohlen-sauren Alkalien mit violetter Farbe; die alkalische Lösung ist jedoch an der Luft nicht sehr beständig, indem sie sich bald schmutzig grün, dann braun und schliesslich schwarz färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen dagegen tritt Zersetzung ein. In Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem und scheidet sich daraus beim Erkalten in Oeltropfen ab. Versetzt man die alkalische Lösung mit einem Zinksalz, so scheidet sich ein blauer Zinklack ab, der an der Luft bald missfarbig wird. Mit Eisen-oxyd und Thonerde gebeizter Kattun färbt sich damit blau bis schwarz, die Farbe ist aber ebenfalls vergänglich, so dass das Phtalein als Farbstoff nicht brauchbar ist. Mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt giebt das Phtalein ein Phtalin, welches die dem Phenolphthalin zukommenden Eigenschaften zeigt. Da diese Verbindungen aber sowohl durch den Mangel an Krystallisationsfähigkeit als auch durch ihre leichte Veränderlichkeit nicht zum Studium einladen, haben wir uns nicht weiter damit befasst.

Der Umstand, dass das Phtalein des Brenzkatechins das einzige nicht krystallisirbare unter den Phtaleinen der Dioxybenzole ist, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass dasselbe eine eigenthümliche Constitution besitzt. Die Untersuchung der Derivate hat nun diese Ansicht auch bestätigt, indem es sich herausstellte, dass die Ester desselben nicht zwei Säuregruppen enthalten, wie die Phtaleine des Resorcins und Hydrochinons, sondern vier, woraus hervorgeht, dass an diesem Phtalein keine innere Anhydridbildung zwischen den beiden Phenolresten stattfindet. Das Phtalein des Brenzkatechins entspricht daher dem Phtalein des Phenols, welches bekanntlich auch schwer krystallisirt und ist folgendermaassen zu formuliren:



#### Tetrabenzoyläther des Brenzkatechinphtaleins.

Da der Acetyläther nicht zum Krystallisiren zu bringen war, wurde der Benzoyläther nach Baumann's Methode dargestellt (diese Berichte XIX. 3218). 1 Theil Phtalein wird in ungefähr 40 Theilen 10procentiger Natronlauge gelöst, dann Benzoylchlorid im Ueberschuss zugesetzt und so lange geschüttelt, bis die Lösung farblos und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei bedeutend, und der Benzoyläther scheidet sich als gelbbraune harzige Masse aus. Diese wird abfiltrirt, mit Wasser so

lange gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in heissem Alkohol gelöst, woraus der Aether beim Erkalten in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther erhält man ihn in schönen, kaum gefärbten Nadeln. Der Benzoyläther ist krystallisirt in Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther, er schmilzt zwischen 201—202°.

Die bei 150° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

Ber. für $C_{48}H_{30}O_{10}$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.19	75.25	75.08 pCt.
H	3.91	3.98	3.96 »

Da nun der Dibenzoyläther,  $C_{34}H_{20}O_7$ , nur 0.36 pCt. Kohlenstoff mehr und 0.21 pCt. Wasserstoff weniger enthält, so giebt die Analyse keinen sicheren Aufschluss, ob die Verbindung der Di- oder Tetrabenzoyläther ist. Es wurde deshalb versucht, die Benzoësäure für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Benzoyläthers mit alkoholischem Kali verseift, mit Wasser verdünnt, der Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure verdampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die freie Benzoësäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde dann die Benzoësäure mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilösung titirt. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu erhalten. Es wurde nun der Nitrobenzoyläther analog dem gewöhnlichen Benzoyläther mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol und Essigäther in farblosen kleinen Krystallen, die leicht eine röthliche Färbung annehmen.

Beim Verbrennen wurden gefunden:

	I.	II.
C	60.64	60.68 pCt.
H	3.11	3.08 »
	Berechnet	Berechnet
	für Tetra: $C_{48}H_{26}O_{18}N_4$	für Dinitro: $C_{34}H_{18}O_{11}N_2$
C	60.88	64.76 pCt.
H	2.74	2.85 »

Es ist also dadurch erwiesen, dass die fragliche Verbindung der Tetrabenzoyläther ist.

Das durch Verseifen des Benzoyläthers erhaltene Phtaleïn verhält sich genau, wie das direct aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin erhaltene, es konnte ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Monomethyläther des Brenzcatechinphtaleïns.

Das Guajacol verhält sich gegen Phtalsäureanhydrid insofern dem Phenol analog, als es sich auch mit Zinntetrachlorid am besten damit condensiren lässt.

Zur Darstellung des Guajacolphtaleïns erhitzt man 15 g Phtalsäureanhydrid mit 25 g Guajacol und 30 g Zinntetrachlorid im Oelbade auf 110—115°, die anfangs dünnflüssige, rothe Masse wird nach einiger Zeit unter Entweichen von Wasserdämpfen dick und zähe, was bei kleinen Mengen nach 3—4 Stunden eintritt. Die nach dem Erkalten harte, roth violette Schmelze wird mehrmals mit wenig warmem Wasser gewaschen, um unzersetzte Phtalsäure und überschüssiges Guajacol zu entfernen, alsdann wird sie in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und filtrirt. Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, scheidet das Phtaleïn in Form einer bräunlichen Masse ab. Diese wird abfiltrirt und mehrmals mit warmem Wasser gewaschen, bis der Geruch nach Guajacol verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird sie in ungefähr der 8 fachen Menge Alkohol gelöst mit Thierkohle versetzt und circa 1½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, der Alkohol zu  $\frac{2}{3}$  abgedampft und dann mit ungefähr der 10 fachen Menge Wasser versetzt. Hierbei entsteht zunächst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich das Phtaleïn in Form von graugelben Flocken ab, die jedoch auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden können.

Dieses Guajacolphtaleïn löst sich in ätzenden und kohlen sauren Alkalien mit violetter Farbe, in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe und wird nach dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen der concentrirten Lösung tritt dagegen Zersetzung ein.

In kaltem Wasser ist das Phtaleïn nahezu unlöslich, etwas leichter in kochendem und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder in amorphen Flocken ab. Eine Lösung des Phtaleïns in concentrirter Natronlauge wird beim Kochen mit Zinkstaub leicht reduziert, die alkalische Lösung des entstandenen Phtaleïns färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich violett, indem wieder das Phtaleïn entsteht.

#### Acetylverbindung.

1 Theil Guajacolphtaleïn wird mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid während 8—10 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid dann durch Abdampfen mit Alkohol verjagt, wobei die Acetylverbindung als dickes, bräunliches Oel zurückbleibt, welches ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

#### Benzoylverbindung.

Wird analog der des Brenzcatechinphtaleïns durch Schütteln der alkalischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellt. Die ausgeschiedene Benzoylverbindung wird in heissem absolutem

Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols als gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in schwach gelblichen, kleinen, würfelförmigen Krystallen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

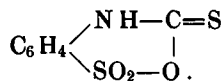
	Berechnet	Gefunden	
	für Dibenzoyläther $C_{36}H_{26}O_8$	I.	II.
C	73.72	73.59	73.56 pCt.
H	4.43	4.92	4.55 »

Der Benzoyläther wird von concentrirter Natronlauge erst nach längerem Kochen verseift, leicht dagegen von alkoholischem Kali, besonders beim Erwärmen.

#### 408. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylsenföl.

(Eingegangen am 7. August.)

Ueber die Einwirkung von  $SO_2$ ,  $SO_2 Cl_2$ ,  $SO_2 Cl \cdot OH$ ,  $SO_4 H_2$  u. s. w. auf Phenylsenföl, über die substituirten Sulfoderivate dieses Körpers finde ich in der chemischen Literatur Nichts erwähnt. Nur H. G. Magatti<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenföl einen Körper  $C_7H_5NS_2O_3$  erhalten, welchem er folgende Constitution zuschrieb:



Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Chlorsulfonsäure und selbst concentrirte Schwefelsäure (1.84) ziemlich leicht auf Phenylsenföl einwirken, wobei man drei verschiedene Reactionsproducte erhalten kann.

Wenn man zu Phenylsenföl, welches auf dem Wasserbade erwärmt wird, tropfenweise Chlorsulfonsäure fließen lässt, kann man die Entstehung eines gelben Körpers und starke Salzsäureentwicklung bemerken; gegen Ende der Einwirkung entwickelt sich noch Schwefligsäure in kleinen Mengen. Das Reactionsproduct stellt eine gelbe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2267.