

laugsam unter Entfärbung in die feste Modification übergeht. Zur Reinigung des Nitrosoisopropylacetons eignet sich die Destillation im Vacuum in ausgezeichnete Weise.

Bamberger und Seligman haben gefunden, dass diese Verbindung durch concentrirte, warme Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt wird, während ich in Gemeinschaft mit Jablonski angegeben habe, dass es davon unangegriffen bleibt. Wie ich mich noch einmal überzeugt habe, ist unsere Angabe nicht unrichtig, nur nicht genau genug ausgedrückt. Wenn man, wie Bamberger und Seligman hervorheben, zwischen fester und flüssiger Modification unterscheiden muss, ist es auch nöthig, ihr Verhalten gegenüber Natronlauge getrennt zu behandeln.

Die feste, weisse Substanz, welche wir seiner Zeit allein untersucht haben, wird von Natronlauge nicht verändert, man muss sie erst mit der Natronlauge über ihren Schmelzpunkt erhitzen, dann setzt plötzlich die Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Es ist also die flüssige Form, welche in der Wärme sofort zerstört wird. Andererseits hat der Versuch gezeigt, dass die flüssige Modification — von der Vacuumdestillation herrührend —, auf Natronlauge gegossen, bei gewöhnlicher Temperatur zum grösseren Theil sofort zum festen dimolekularen Product erstarrt und sich nur zum kleineren Theil zersetzt. Ein Weichwerden der Krystalle beim Stehen über concentrirter Natronlauge habe ich nicht beobachten können.

208. C. Liebermann und Th. Zerner: Ueber Phloroglucin-phtalein.

(Eingegangen am 24. März 1903.)

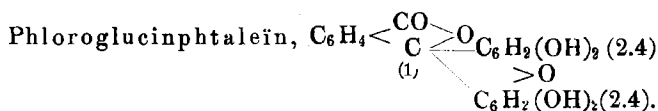
Das Phtalein des Phloroglucins ist 1880 von Link¹⁾ dargestellt, aber nur wenig eingehend untersucht worden. Auch hat es, wohl seiner schwierigen Reindarstellung und seiner mangelhaften Färbeseigenschaften wegen, seither keine weitere Bearbeitung gefunden. Neuerdings hat diese Verbindung aber für die Frage der Färbung oxydischer Beizen insofern ein grösseres Interesse gewonnen, als sie, die Richtigkeit von Link's Formel vorausgesetzt, ein Isomeres des Galleins²⁾ wie des Dioxyfluoresceins³⁾ ist, welche beide — das Dioxyfluorescein schon in Gestalt einer ganzen Klasse von Dioxyfluor-

¹⁾ Diese Berichte 13, 1652 [1880].

²⁾ Diese Berichte 34, 2302 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 2299 [1901].

esceinen¹⁾ — die oxydischen Beizen in ausgezeichnetster Weise färben. Das Phloroglucinphtalein unterscheidet sich im chemischen Bau von ihnen durch die Stellung der Hydroxyle in den Phloroglucinkernen, insofern die Hydroxyle im Phloroglucinphtalein nicht orthoständig sind und daher nach der Liebermann-Kostanecki'schen Theorie keinen die »gewöhnlichen«²⁾ oxydischen Beizen färbenden Farbstoff liefern sollen. Da Link über die Färbbeeigenschaften des Phloroglucinphtaleins keine Angaben gemacht hat, haben wir die Verbindung von neuem dargestellt und zugleich etwas eingehender untersucht. Vorweg mag hier bemerkt sein, dass unsere Analysen und Derivate zu der bisherigen Formel des Phloroglucinphtaleins gut passen, sowie bezüglich der Färbbeeigenschaften, dass, ganz den Erwartungen entsprechend, weder das Phloroglucinphtalein selbst, noch sein Tetrabromproduct oder seine Aether die »gewöhnlichen« Beizen färben. Von den »Scheurer'schen Beizen«³⁾, welche in der Färberei von den »gewöhnlichen« wohl auseinander zu halten sind, werden einzelne, aber auch nur schwach, angefärbt.



Für die Darstellung erhitzt man zweckmässig 10 g (2 Mol.) Phloroglucin mit 7–8 g (etwas über 1 Mol.) Phtalsäureanhydrid unter öfterem Umrühren ca. 3 Stdn. bei 170–180°; bei höherer Temperatur verharzt zu viel Substanz. Da nur Phtalsäureanhydrid, nicht Phtalsäure in Benzol leicht löslich ist, so verfährt man besser als nach Link so, dass man die gepulverte Schmelze zunächst erschöpfend mit Benzol auskocht, in welchem das Phtalein unlöslich ist. Durch Auskochen mit Wasser bringt man das Phtalein in Lösung, während eine orangerothe, in siedendem Wasser unlösliche, pulverige Substanz, deren Untersuchung noch nicht zu Ende geführt ist, in nicht ganz unbeträchtlicher Menge zurückbleibt. Das Phtalein fällt zum grössten Theil beim Erkalten der wässrigen Lösung aus, ein weiterer Theil kann durch nicht zu weitgehendes Einengen dieser Lösung gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung löst man das rohe Phtalein in wenig kochendem Wasser, lässt langsam abkühlen und beseitigt die ersten Ausscheidungen solange, als dieselben noch harzig erscheinen. Es gelingt so, den Punkt zu treffen, wo die weitere Ausscheidung des Phtaleins in feinen, mit der Lupe erkennbaren Nadelchen stattfindet, die

¹⁾ Diese Berichte 35, 1782 [1902]; siehe auch die nachstehende Abhandlung von Osorovitz.

²⁾ Diese Berichte 35, 1490 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 1490 [1902].

fast farblos bis schwach fleischfarben sind. Diese Substanz ist auch nach mehrtägigem Liegen an der Luft noch sehr wasserreich, da sie beim Trocknen auf 120° noch 21—25 pCt. Wasser verlor¹⁾. Wahrscheinlich befindet sich das Phloroglucinphtaleïn in dieser Form, in der es dem Phenolphtaleïn gleicht, in der Lactonform. Beim Trocknen auf 120° wird die Verbindung orangegelb und stellt dann wohl die chinoïde Form dar. Dieselbe Färbung nimmt die farblose Verbindung auch allmählich im Exsiccator an.

0.1390 g Sbst. (bei 120° getrockn.): 0.3375 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — 0.1987 g Sbst. (bei 120° getrockn.): 0.4767 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Ber. C 65.93, H 3.30.
Gef. » 66.22, 65.44, » 3.52, 3.69.

Phloroglucinphtaleïn hat keinen besonderen Schmelzpunkt. Gegen 250° sintert es unter Dunkelfärbung. Es ist äusserst leicht mit orangegelber Farbe löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton und kochendem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Lösungen fluoresciren nicht. Alkalien und deren Carbonate lösen es mit tieforangerother Farbe ohne Fluorescenz. Auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Es zeigt keine Phloroglucinreaction gegen den salzsäuregetränkten Fichtenspahn. Von alkoholischem Kali wird die Substanz nicht zersetzt oder verändert. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit 15-procentigem alkoholischem Kali, Abdestilliren des Alkohols bis fast zur Trockne und Lösen des Rückstandes in Wasser, wurde durch Säure ein krystallinischer Niederschlag gefällt, der, aus Wasser umkrystallisirt, sich in allen Punkten mit dem angewandten Phloroglucinphtaleïn als identisch erwies und auch bei der Analyse die geforderten Zahlen gab.

0.2015 g Sbst. (bei 120° getrockn.): 0.4850 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Ber. C 65.93, H 3.30.
Gef. » 65.65, » 3.55.

Die »gewöhnlichen« Beizen färbt das Phloroglucinphtaleïn nicht, einige der Scheurer'schen (namentlich Th, Zr, Y, Ur) nur ganz schwach an. Seide wird schwach gelb gefärbt.

Tetrabenzoyl-phloroglucinphtaleïn, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_3(\text{O}.\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_4$, nach Schotten-Baumann dargestellt. Die Verbindung wird durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. Amorphe, in Alkali unlösliche, farblose Flocken.

¹⁾ Man könnte diesen Wassergehalt vielleicht auf eine hydrirte Triketonform der Phloroglucinreste zurückführen, bei der sich die 1.3.5-Kohlenstoffe in der Form $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{OH})_2 \\ \diagdown \end{array}$ befinden.

0.1915 g Sbst. (bei 115° getrockn.): 0.5185 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₄₈H₂₈O₁₁. Ber. C 73.85, H 3.59.

Gef. » 73.90, » 4.25.

Tetraacetyl-phloroglucinphtaleïn, C₂₀H₈O₃(O.C₂H₃O)₄,
mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium dargestellt. Durch
Fällung aus Aceton mit Wasser erhält man es in farblosen Flocken.
Löslich in Benzol Schmilzt unter Zersetzung gegen 230°.

0.1702 g Sbst. (bei 115° getrockn.): 0.3910 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₁₁. Ber. C 63.16, H 3.76.

Gef. » 62.66, » 4.02.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des Acetats vorsichtig alko-
holisches Kali, so beobachtet man vorübergehend eine schön grüne
Fluorescenz, die aber bei überschüssigem Kali alsbald verschwindet,
um der rothbraunen Färbung des entacetylierten Phloroglucinphtaleïns
Platz zu machen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Tetra-
acetats von vornherein mit unzureichendem alkoholischem Alkali, so
kann man sogar kochen, ohne dass die Fluorescenz verschwindet.
Durch theilweises Verjagen des Alkohols, Zusatz von Wasser und
Salzsäure lässt sich die gebildete Substanz krystallinisch fällen. In
Alkohol fluorescirt sie nicht, wohl aber bei Zusatz von Spuren Alkali.
Aehnlich verhält sich die Benzoylverbindung bei vorsichtiger Versei-
fung.

Tetrabrom-phloroglucinphtaleïn, C₂₀H₈Br₄O₇.

Die kalt gesättigte Lösung des Phloroglucinphtaleïns in Eisessig
wird mit 4 Mol.-Gew. Brom vermischt, über Nacht stehen gelassen und
hierauf noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt mit
Wasser, trocknet auf Thon, löst die trockne Masse in Benzol und
fällt die Substanz unter Verwerfung der ersten harzigen Antheile partiell
durch Ligroïn. Schwach fleischfarbene, amorphe Substanz, die
in Alkohol spielend mit Orangefarbe löslich ist. In Alkali löst sie
sich mit rother Farbe ohne Fluorescenz. Kalkhaltiges Filtrirpapier,
mit der farblosen Benzollösung der Substanz getränkt, färbt sich nach
Verdunsten des Benzols roth. Die Lösung in concentrirter Schwefel-
säure fluorescirt nicht.

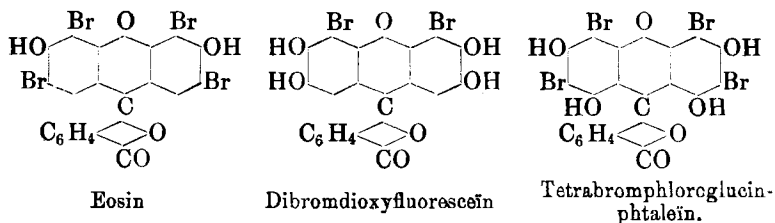
0.1205 g Sbst. (bei 115° getrockn.): 0.1310 g AgBr. — 0.1675 g Sbst.:
0.2175 g CO₂, 0.0250 g H₂O.

C₂₀H₈Br₄O₇. Ber. Br 47.06, C 35.29, H 1.18.

Gef. » 46.26, » 35.41, » 1.66.

Dass das Phloroglucinphtaleïn entsprechend dem Fluoresceïn und
im Gegensatz zu sämtlichen, vom Oxyhydrochinon aus dargestellten
Dioxyfluoresceïnen, welche nur je 2 Wasserstoffatome durch Brom sub-

stituieren¹⁾, so leicht deren 4 durch Brom ersetzt, liegt, in Uebereinstimmung mit Osorowitz' (l. c.) Erklärung, daran, dass hier wieder wie im Eosin die 4 für den Brom Eintritt günstigeren Stellen 3, 5, 3', 5' (Methankohlenstoff in 1) für die Substitution offen sind, wie folgende Constitutionsformeln zeigen:



Gewöhnliche Beizen färbt das Tetrabromphloroglucinphtalein so gut wie nicht, von den Scheurer'schen einige leidlich stark, Seide schwach lachsfarben.

Phloroglucinphtalein-methyläther. Die Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung liefert je nach der Art der Ausführung verschiedene Producte. Erhitzt man die alkalische Lösung des Phtaleins mit Dimethylsulfat zum Sieden und trägt beim Abkühlen noch wiederholt überschüssiges Dimethylsulfat ein, so bleibt bis auf wenig dunkles Harz alles in Alkali gelöst. Die Lösung wurde mit Säure gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und partiell durch Ligroin gefällt. Bei der amorphen Beschaffenheit dieser wie der meisten Derivate des Phloroglucinphtaleins erreicht man hier überall nur durch mehrfache Wiederholung der Umfällungen unter Beseitigung der harzigen Ausscheidungen brauchbare Producte.

Die in Alkali lösliche methylierte Verbindung ist orange gelb und in Alkohol ohne Fluorescenz leicht löslich. Ihre alkalische Lösung zeigt dagegen eine äusserst starke gelbgrüne Fluorescenz, sodass Letztere mit der Methylierung einiger Hydroxyle zum Vorschein kommt, während dieselben freien Hydroxyle im Phloroglucinphtalein die Fluorescenz verhindern. Der Analyse wie der Methoxylbestimmung nach liegt ein Gemisch des Phloroglucinphtalein-Dimethyl- mit etwas Trimethyläther vor.

¹⁾ Den früher, diese Berichte 35, 1782 [1902], beschriebenen einschlägigen Verbindungen möchte ich bei dieser Gelegenheit das seitdem von F. Wölbling und mir noch dargestellte Dibromdioxyfluorescein der Hemipinsäure hinzufügen. Rothe, krystallinische Verbindung.

$C_{29}H_{14}Br_2O_9$. Ber. Br 27.51. Gef. Br 27.45.

0.2235 g Sbst. (bei 110° getrockn.) nach Zeisel: 0.3150 g AgJ.
 0.1634 g Sbst: » » » 0.4010 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₅(OCH₃)₂. Ber. C 67.35, H 4.08, CH₃ 7.66.

C₂₀H₈O₄(OCH₃)₃. » » 67.98, » 4.43, » 11.08.

Gef. » 66.93, » 4.69, » 9.00.

Bei einer zweiten Darstellung, bei welcher die in Chloroform gelöste Substanz mit Ligroin partiell ausgefällt worden war, erhielten wir bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel scharf die für den Dimethyläther erforderte Methylzahl.

0.2145 g Sbst.: 0.2465 AgJ.

C₂₀H₁₀O₅(OCH₃)₂. Ber. CH₃ 7.66. Gef. CH₃ 7.34.

Phloroglucinphtalein-tetramethyläther. Nimmt man die Methylierung bei wenig erhöhter Temperatur mit einem grossen Ueberschuss an Dimethylsulfat vor, so erhält man hauptsächlich ein in Alkali unlösliches, dunkles Harz. Um es von alkalilöslichen Theilen zu trennen, wird es wiederholt in alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser ausgefällt und schliesslich aus Alkohol und Wasser rein erhalten. Gelbe, amorphe, in wässrigem Alkali gänzlich unlösliche Substanz.

Nach dem vorstehend Mitgetheilten hat das Phloroglucinphtalein recht wenig äussere Aehnlichkeit mit dem Fluorescein, namentlich wegen des Fehlens der Fluorescenz und der geringen Farbigkeit. In dieser Hinsicht schliesst es sich mehr dem Phenolphtalein, dem Hydrochinon- und dem α - und β -Orcin-Phtalein an. Es scheint daher zunächst fraglich, ob man in ihm den Fluorankern oder eine wesentlich andere Constitution annehmen soll. Während der Fluorankern dem Phenolphtalein fehlt, nimmt ihn Rich. Meyer¹⁾ im Phenolphtaleinanhydrid, im Hydrochinon- und in den Orcin-Phtaleinen an, und schreibt die mangelnde Fluorescenz bei zweien der Letzteren der Stellung der Methyl- und Hydroxyl-Gruppen zum Fluorankern zu. Auch unsere Befunde führen zu keiner anderen Deutung des Phloroglucinphtaleins. Die Rohformel ist unzweifelhaft C₂₀H₁₂O₇, wodurch die Annahme, dass die Verbindung Phtalsäurediphloroglucinerester sein könnte, ausgeschlossen ist; dieser Annahme widerspricht auch fernerhin das oben nachgewiesene Verhalten des Phloroglucinphtaleins gegen alkoholisches Kali. Die für die Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen gefundenen Werthe, obwohl für verschiedene Acylzahlen ziemlich nahe aneinander liegend, sprechen auch zu Gunsten der Fluoranformel. Ein Anthrachinonderivat ist wegen der Stellung der Hydroxyle des Phloroglucins ausgeschlossen. Man muss also wohl vorläufig annehmen, dass die Stellung der beiden gegenüber dem gewöhnlichen Fluorescein hinzugekommenen Hydroxyle — in Orthostellung zum Methankohlenstoff —

¹⁾ Diese Berichte 29, 2627 [1896].

ein Behinderungsgrund für das Eintreten der Fluorescenz ist. Sehr interessant ist es daher, dass die Fluorescenz in alkalischer Lösung nach partieller Veresterung der Hydroxyle ebenso wie bei theilweiser Entacylirung der Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen hervortritt, wobei die beiden fraglichen Hydroxyle sich in alkylirtem oder acylirtem Zustande befinden könnten.

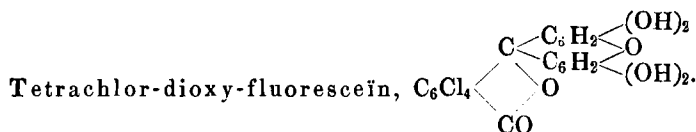
Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.

209. N. Osorovitz:

Ueber einige Dioxyfluoresceine halogenirter Phtalsäuren.

(Eingegangen am 24. März 1903.)

Vor einiger Zeit haben Liebermann und Wölbling¹⁾ eine Mittheilung über einige von ihnen dargestellte Dioxyfluoresceine und Dioxyeosine gemacht. Wie damals bereits angekündigt, habe ich im Anschluss an diese Arbeit einige Dioxyfluoresceine halogenirter Phtalsäuren untersucht, worüber im Folgenden berichtet wird.



2.9 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid werden, mit 2.5 g (2 Mol.) Oxyhydrochinon innig gemischt, im Paraffinbade auf 195—200° erhitzt. Die erst dünnflüssige Schmelze verdickt sich allmählich und wird cantharidengrün. Nach etwa 2 Stunden ist die Reaction beendet. Da sich die Substanz nicht gut umkrystallisiren lässt, wurde von reinen Materialien ausgegangen und die Schmelze nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt. Der Farbstoff bleibt dabei in grünen, schön metallglänzenden Kryställchen zurück.

0.1327 g Sbst.: 0.1504 g AgCl. — 0.1295 g Sbst.: 0.1475 g AgCl. —
0.1970 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3215 g
CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₂₀H₆O₇Cl₄. Ber. C 47.81, H 1.59, Cl 28.28.

Gef. » 47.28, 47.39, » 2.09, 1.89, » 28.02, 28.16.

Das Tetrachlordioxyfluorescein ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Alkali, Soda, Ammoniak löst es sich leicht, die Lösung ist kirschroth und etwas blaustichiger als

¹⁾ Diese Berichte 35, 1782 [1902].