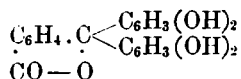


**105. Richard Meyer und Hermann Pfotenhauer:
Über das Brenzcatechinphthalein.**

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Brenzcatechin veröffentlichte Baeyer außer einer ganz kurzen Notiz¹⁾ gemeinsam mit E. Kochendörfer eine eingehendere Untersuchung²⁾, welche zu dem Ergebnisse führte, daß dem Phthalein des Brenzcatechins die Formel

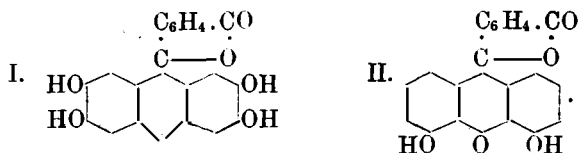


zu erteilen ist. Der Körper selbst war nicht krystallisiert erhalten und die obige Formel aus der Analyse seiner Derivate erschlossen worden.

Durch eine Abänderung in der Verarbeitung des rohen Kondensationsproduktes ist es nun gelungen, das Phthalein zu krystallisieren und auch ein krystallisiertes Acetat darzustellen. Die Analyse dieser Körper bestätigte die von Baeyer und Kochendörfer ermittelte Formel.

Demnach verhält sich Brenzcatechin bei der Phthaleinbildung anders als seine Isomeren. Die Phthaleine des Resorcins und Hydrochinons sind Dioxyfluorane; der in ihnen enthaltene Pyronring kommt durch Wasserabspaltung zwischen den Phenolhydroxylen zustande.

Der Grund für dieses abweichende Verhalten liegt wohl zweifellos in der großen Neigung des Phthalsäurerestes, zu einer der beiden Hydroxylgruppen je eines Phenolrestes in *p*-Stellung zu treten. Beim Resorcin ist dadurch die *o*-Stellung zur zweiten Hydroxylgruppe von selbst gegeben. Im Hydrochinon ist die *p*-Stellung besetzt, und es tritt infolgedessen *o*-Kondensation ein. Brenzcatechin muß durch *p*-Kondensation das Phthalein (I) liefern, bei dem eine Wasserabspaltung durch die Stellung der Hydroxyle ausgeschlossen ist; es könnte aber daneben, vielleicht untergeordnet, ein Dioxyfluoran (II) entstehen:



¹⁾ Diese Berichte **4**, 663 [1871].

²⁾ Diese Berichte **22**, 2196 [1889]; Kochendörfer, Dissertation, Erlangen 1889.

So liefert ja die Phenolphthaleinschmelze, in welcher die *p*-Kondensation vorwaltet, durch gleichzeitige *o*-Kondensation eine kleine Menge Fluoran. Aber während in diesem Falle die beiden Reaktionsprodukte durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkali leicht zu trennen sind, würde die Trennung im Falle des Brenzcatechins sicher erhebliche Schwierigkeiten bieten. Es mag deshalb dahingestellt sein, ob nicht aus Phthalsäureanhydrid und Brenzcatechin neben I auch eine kleine Menge von II entsteht.

Brenzcatechinphthalein, $C_{20}H_{14}O_6$.

Zur Darstellung des Phthaleins werden nach Baeyer und Kochendörfer 3 Teile Phthalsäureanhydrid mit 2 Teilen Brenzcatechin und 3 Teilen Chlorzink im Ölbade 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten so oft mit Wasser ausgekocht, bis eine filtrierte Probe mit Natronlauge keine blaue Färbung mehr gibt. Die filtrierte Lösung soll nun zur Bindung der Phthalsäure mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt werden, bis die Flüssigkeit sich eben blau färbt. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Äther extrahiert, wobei dann das Phthalein nach dem Abdampfen des Äthers als braune, schmierige Masse zurückbleibt, welche trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die Schmelzoperation leiteten wir nach den obigen Angaben. Zur Isolierung des Phthaleins verfahren wir dagegen, nach mehrfachen Abänderungsversuchen, auf folgende Art:

Sämtliche, durch Auskochen des jedesmaligen Kondensationsproduktes resultierenden Filtrate, auf 20 g Brenzcatechin 2—3 l, wurden längere Zeit mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Schieden sich beim langsamen Abkühlen ölige Tröpfchen ab, so wurde nach ganzlichem Erkalten filtriert und mit dem Filtrat eine nochmalige Reinigung mit Tierkohle vorgenommen. Kühle man diese Lösung, deren Farbe im Vergleich zum anfänglichen Braunrot bis zum Goldgelb geklärt war, ganz allmählich ab, so konnte man nach 1—2 Tagen die erste Krystallbildung bemerken. In Form kleiner, gelblich-weißer Blättchen schied sich das Brenzcatechinphthalein aus. Das abfiltrierte ölige Produkt von oben, dessen Ausscheidung ein Beweis dafür war, daß die Lösung noch zu konzentriert war, wurde in den nach Abfiltrieren des krystallisierten Brenzcatechinphthaleins bleibenden Filtraten gelöst und auf reines Produkt verarbeitet. Konzentrierte man die schließlich resultierenden Endlaugen, so bemerkte man jedesmal eine, wenn auch minimale Abscheidung von Phthalsäure; nie beobachtete man dagegen die Gegenwart von Brenzcatechin, das sich zersetzt haben mußte, soweit es nicht in Reaktion gegangen war. Daß stets die Gegenwart von Brenzcatechinphthalein in den Endlaugen konstatiert werden konnte, ist selbstverständlich.

Die Unterschiede in der Wasserlöslichkeit gaben also ein brauchbares Mittel zur Isolierung des Phthaleins aus dem Gemisch. Je reiner dasselbe war, desto schwerer löslich in Wasser wurde es. Die erhaltenen Brenzcatechinphthaleinkristalle wurden mit kaltem Wasser tüchtig gewaschen, um etwa noch anhaftende Spuren von Phthalsäure zu entfernen. Um sicher zu sein, daß das Phthalein ganz frei von Brenzcatechin war, haben wir die Krystalle in Benzol aufgeköcht, welches Brenzcatechin schon in der Kälte löst, sein Phthalein dagegen auch bei Siedetemperatur ungelöst läßt. Erst wenn man nahezu reines Produkt in Händen hat, nimmt man die Reinigung mit Benzol vor, weil dann die bei 80° siedende Flüssigkeit kein Schmelzen der darin unlöslichen Phthaleinkristalle bewirkt. Versucht man etwa ein an sich schon krystallinisches, aber bei 60—70° sinterndes Produkt mit Benzol zu behandeln, so schmelzen die mühsam erzielten Krystalle zu einem Öl zusammen, das zu seiner Krystallisation wieder Zeit und Arbeit erfordert. Diese Operation ist auch nur bei Herstellung des analysenreinen Materials zur größeren Garantie für Reinheit ausgeführt worden. Die vom Benzol abgesaugte Krystallmasse wurde endlich noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle auf 10 g Brenzcatechin 7 g rohes Phthalein, entsprechend etwa 50 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

0.1242 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.0592 g Sbst.: 0.1487 g CO₂, 0.0186 g H₂O. — 0.0892 g Sbst.: 0.2236 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₆. Ber. C 68.6, H 4.0.

Gef. » 68.4, 68.5, 68.4, » 4.5, 3.5, 4.4.

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode¹⁾ in Aceton bestimmt.

0.3410 g Sbst.; 11.319 g Aceton; $d = 0.150^\circ$. — 0.2990 g Sbst.; 11.841 g Aceton; $d = 0.125^\circ$.

Ber. M 350. Gef. M 345.4, 347.5.

Das Brenzcatechinphthalein zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt; es fängt zwischen 80—90° an zu sintern. In Wasser ist es bedeutend leichter löslich als die anderen Phthaleine, was wohl 'auf die 4 Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Die wäßrige Lösung färbt Lackmus deutlich rot. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich. Im übrigen konnten wir die Angaben von Baeyer und Kochendörfer nur bestätigen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phthalein mit roter Farbe. Die tiefblaue Lösung in Alkali wird bald unansehnlich. Auch die schwache Färbung der Aluminium- und Eisenbeize haben wir beobachtet.

Acetat, C₂₀H₁₀O₂(O.C₂H₃O)₄.

5 g reines Brenzcatechinphthalein wurden bei Gegenwart von wenig entwässertem Natriumacetat mit einem Überschuß von Essig-

¹⁾ R. Meyer und P. Jaeger, diese Berichte **36**, 1555 [1903].

säureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und in Wasser gegossen. Das resultierende Rohacetat, eine braungelbe, harzige Masse, wurde in Essigester gelöst, mit Tierkohle ausgekocht und filtriert. Nach ein- bis zweitägigem Stehen schieden sich bei allmählichem Verdunsten des Esters feine weiße Nadelchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren fest bei $155\text{--}156^\circ$ schmolzen.

Das Acetat zersetzt sich mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte in seine Komponenten; daher färbt sich die konzentrierte Säure sofort rot. In kalter Natronlauge tritt eine Verseifung des Acetats ganz langsam ein; beim Erwärmen geht der Prozeß schneller vor sich; alkoholische Natronlauge führt am schnellsten zum Ziele.

0.1110 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2640 g CO_2 , 0.0435 g H_2O . — 0.6930 g Sbst.; 17.137 g Aceton; $d = 0.1375^\circ$. — 0.4260 g Sbst.; 14.330 g Aceton; $d = 0.100^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. C 69.2, H 3.8, M 416.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$. » » 64.9, » 4.2, » 518.

Gef. » 64.9, » 4.4, » 505.8, 511.3.

Der Versuch direkter Acetylbestimmung mißlang, weil sich neben der Essigsäure auch merkliche Phthaleinmengen mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, was sich auch durch Zusatz eines lackbildenden Salzes — Aluminium- oder Eisenalaun — nicht verhindern ließ.

Es wurden dann noch einige Versuche gemacht, zu krystallisierbaren Alkyläthern des Brenzcatechinphthaleins zu gelangen. Aber sowohl Äthylbromid als Methylsulfat lieferten selbst bei überschüssigem Alkali saure Äther, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Ebenso konnte auch nur ein amorphes Bromderivat erhalten werden, welches immerhin durch Rotfärbung der Seidenfaser einen eosinartigen Charakter erkennen ließ.

Braunschweig, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule.

196. Richard Meyer und Herm. Pfothenauer:
Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Vor kurzem berichteten wir über einige Umsetzungen zwischen gewissen Phthaleinen und Phenolen, bei welchen an Kohlenstoff gebundene Phenolreste gegen andere gleichartige Reste ausgetauscht werden¹⁾. Aus Phenol- und Brenzcatechinphthalein erhielten wir beim Kochen mit Resorcin Fluorescein unter Abspaltung von Phenol bezw.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3958 [1905].