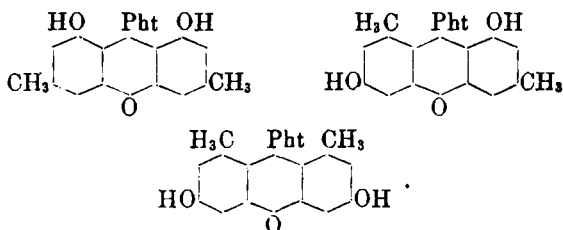


347. Richard Meyer und Karl Meyer: Die Phthaleine des 3.5.3'.5'-Biresorcins¹⁾.

(Eingegangen am 17. Juli 1911.)

Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gab eine unlängst erschienene Abhandlung von W. Lambrecht²⁾. Dieser stellte, im Anschluß an eine Arbeit von W. H. Bentley, H. D. Gardner und Ch. Weizmann³⁾ fest, daß *m*-Kresol bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid, trotz freier *p*-Stellung, ein 3.6-Dimethylfluoran liefert, während das in erster Linie zu erwartende Phthalein gar nicht oder jedenfalls nur in Spuren gebildet wird. Lambrecht verwendete als Kondensationsmittel Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid; Bentley, Gardner und Weizmann hatten mit Borsäure gearbeitet und als Hauptprodukt 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure erhalten, neben etwas 3.6-Dimethylfluoran. — In analoger Weise erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁾ aus Phthalsäureanhydrid und *m*-Chlor- oder *m*-Bromphenol usw. gleichfalls, statt der zu erwartenden Phthaleine, die entsprechenden halogenierten Fluorane.

Der auffallende Verlauf dieser Reaktionen kann wohl nur durch eine sterische Beeinflussung von seiten der Methylgruppe bzw. der Halogenatome verursacht sein. Er wirft aber ein Licht auf eine, vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium festgestellte, bisher (wenigstens mir, R. M.) ganz rätselhaft gebliebene Tatsache. Während nämlich Resorcin mit Phthalsäureanhydrid nur das eine Fluorescein bildet, gibt Orcin die drei möglichen strukturisomeren Phthaleine⁵⁾:



Diese Abweichung im Verhalten der beiden, einander sonst so ähnlichen Phenole muß wohl ebenfalls durch sterische Einflüsse er-

¹⁾ Dissertation, Braunschweig 1911. ²⁾ B. 42, 3591 [1909].

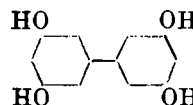
³⁾ Soc. 91, 1626 [1907]. ⁴⁾ D. R.-P. 156 333, 25. 11. 1903.

⁵⁾ R. Meyer und H. Meyer, B. 29, 2627 [1896]. In obigen Formeln, bei denen auf chinoide Struktur keine Rücksicht genommen ist, bedeutet Pht den Phthalsäure-Rest. — Die 3 Isomeren wurden kürzlich von Baeyer (A. 372, 120 [1910]) als *vic.*, *semivic.* Orcinphthalein und Orcinphthalein schlechtweg bezeichnet.

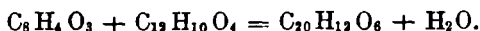
klärt werden. Offenbar strebt die Methylgruppe, ebenso wie das Hydroxyl, in erster Linie in die *para*-Stellung, während beim Eintritt in die zweite Orthostellung gegenüber dem benachbarten Phthalsäurerest ein sterischer Widerstand zu überwinden ist. Die gleichzeitige Bildung der 3 isomeren Orcinphthaleine läßt darauf schließen, daß dieser Widerstand gegenüber der Methyl- und der Hydroxylgruppe ungefähr gleich groß, jedenfalls nicht sehr verschieden ist. Beim Resorcin dagegen steht an Stelle der Methylgruppe ein Wasserstoffatom, welches keine merkbare sterische Wirkung ausübt, und die Hydroxylgruppe wird daher nur die *para*-Stellung einnehmen, die ihr von keinem anderen Substituenten streitig gemacht wird.

Im Phloroglucin steht die dritte Hydroxylgruppe in derselben Stellung wie die Methylgruppe im Orcin; es bildet ein, zuerst von G. Link¹⁾ dargestelltes, von C. Liebermann und Th. Zerner²⁾ näher untersuchtes Phthalein, wobei Isomerie ausgeschlossen ist. Die Hydroxylgruppe in der dritten *meta*-Stellung ist also auch in diesem Falle kein unüberwindliches Hindernis der Phthaleinbildung; immerhin erfolgt diese beim Phloroglucin viel weniger glatt als beim Resorcin.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich ein *m*-Dioxybenzol gegen Phthalsäureanhydrid verhält, welches in der dritten *meta*-Stellung, statt der Methyl- oder Hydroxylgruppe, ein bedeutend größeres Radikal enthält. Als geeignete Objekte hierfür erschienen uns die Derivate des Biphenyls. Das am längsten bekannte Biresorcin 3.5.3'.5',


Oc1ccc(O)cc1-c2ccc(O)cc2, wurde schon 1880 von Link³⁾ mit Phthalsäure-

anhydrid kondensiert; er erhielt ein Phthalein, dem er die Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ erteilte. Später haben R. Benedikt und P. Julius⁴⁾ den Vorgang näher untersucht und gefunden, daß dabei zwei verschiedene Phthaleine entstehen, ein verhältnismäßig leicht lösliches und ein unlösliches. Für das erstere, mit dem Linkschen identische wurde die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ ermittelt; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung

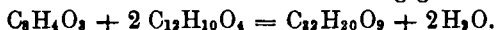


Dementsprechend wird es in bester Ausbeute erhalten, wenn gleiche Moleküle Phthalsäureanhydrid und Biresorcin in Reaktion gebracht werden. Von der unlöslichen Verbindung dagegen erzielt man die besten Ausbeuten aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 2 Mol.

¹⁾ B. 13, 1652 [1880]. ²⁾ Ibid. 36, 1070 [1903].

³⁾ a. a. O. ⁴⁾ M. 5, 180 [1884].

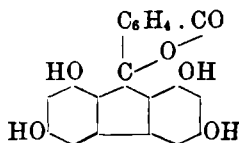
Biresorcin. Die Verfasser haben es wahrscheinlich gemacht, daß ihr die Formel $C_{32}H_{20}O_9$ zukommt und die Bildungsgleichung



Benedikt und Julius verfügten offenbar nur über verhältnismäßig kleine Mengen Biresorcin; sie konnten daher das »unlösliche Phthalein« kaum näher untersuchen. Von dem löslichen Produkt stellten sie das Phthalin $C_{20}H_{14}O_6$ dar, sowie ein von ihnen nur amorph erhaltenes Acetat, und erwähnen, daß es beim Bromieren anscheinend ein Tetrabromderivat liefert.

Da das 3.5.3'.5'-Biresorcin jetzt im Handel zu haben ist, so haben wir sein Verhalten zu Phthalsäureanhydrid von neuem studiert. Das Ergebnis war eine vollkommene Bestätigung der Angaben von Benedikt und Julius, welche aber in verschiedenen Punkten erweitert werden konnten. Für das »lösliche Phthalein«, welches im freien Zustand farblos ist und sich in Alkali mit tiefblauer Farbe ohne Fluorescenz löst, wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ bestätigt. Daß es 4 Hydroxylgruppen enthält, ergab sich aus der Darstellung und Analyse des Acetates, des Benzoates, des Methyl- und Äthyläthers. Durch Bromieren erhielten wir, ebenso wie Benedikt und Julius, ein Produkt, dessen Bromgehalt erheblich hinter demjenigen des erwarteten Tetrabromderivates zurückblieb; dagegen stimmte es annähernd auf ein Tribromphthalein.

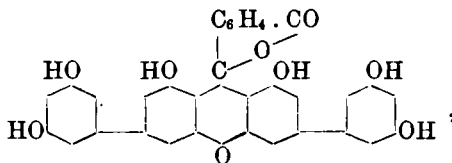
Dem löslichen Phthalein muß hiernach die Konstitutionsformel



zugeschrieben werden. Die Bildung des Pyronringes wird offenbar durch die Biphenylbindung verhindert¹⁾.

Das »unlösliche Phthalein« hat die von Benedikt und Julius angenommene Formel $C_{22}H_{20}O_9$ und bildet sich nach der von ihnen formulierten Gleichung.

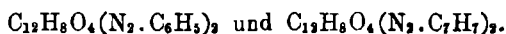
Seine Konstitution entspricht offenbar der Formel



¹⁾ Vergl. dazu die Bemerkung von R. Scholl und W. Neovius über die Nichtbildung des Fluoranringes bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und *p*-Dioxybiphenyl, B. 44, 1095 [1911].

was durch die Darstellung und Analyse eines Benzoates, $C_{22}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$, und eines Äthyläthers, $C_{22}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$, bestätigt werden konnte. Die Bildung von Isomeren, wie bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Orcin, wurde nicht beobachtet; doch war auch die Menge der erhaltenen Verbindung $C_{22}H_{20}O_9$ nur gering.

Im Anschluß an die vorstehende Untersuchung wurden dann noch mittels Diazobenzol und Diazo-*p*-Toluol 2 rote, kristallinische Disazofarbstoffe des 3.5.3'.5'-Biresorcins dargestellt:



Die Diazoreste nehmen vermutlich die Stellungen 2.2' ein, vielleicht auch 4.4'. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Biresorcin fiel ein bräunlicher Niederschlag aus, der aber nicht kristallisiert und als Nitrosoderivat charakterisiert werden konnte.

Das lösliche Phthalein.

Zu unseren Versuchen benutzten wir ein von der Firma Merck bezogenes Biresorcin. Nach Benedikt und Julius schmilzt dieser Körper unzersetzt bei 310° . Als wir versuchten, den Schmelzpunkt in der üblichen Weise zu bestimmen, trat immer Zersetzung ein, und zwar im Schwefelsäure-, Paraffin- und Kali-Natronsalpeterbade, bei offenem wie bei zugeschmolzenem Röhrchen. Auf Woodscher Legierung schmolz dagegen das Biresorcin glatt bei der angegebenen Temperatur. Man muß also, um den Schmelzpunkt ohne Zersetzung zu erreichen, rasch erhitzen.

Zur weiteren Identifizierung des Biresorcins führten wir die von Herzig und Zeisel¹⁾ angegebene Reaktion aus: der Körper löste sich, entsprechend ihren Angaben, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in Blauviolett umschlug. Dabei machten wir die Erfahrung, daß die Reaktion nur bei Anwendung einer bestimmten Menge Essigsäureanhydrid sicher eintritt; man setzt dieses daher allmählich zu, unter Vermeidung eines Überschusses. — Zugleich fanden wir, daß es gar nicht nötig ist, nach dem Zusatz des Essigsäureanhydrids zu erwärmen, weil bei der Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid von selbst beträchtliche Erwärmung eintritt.

Zur Darstellung des Phthaleins wurden nach den Angaben von Benedikt und Julius je 10 Tle. bei 120° getrocknetes Biresorcin mit 6.8 Tln. Phthalsäureanhydrid und 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden lang im Ölbad auf 120° erhitzt. Auch die Verarbeitung der Schmelze geschah wie bei Benedikt und Julius, wobei wir deren Angaben überall bestätigten.

¹⁾ M. 11, 421 [1890].

Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, erhielten wir das Phthalein in langen, dicken, nahezu farblosen, in Alkali mit tiefblauer Farbe löslichen Nadeln. Am Licht färbt es sich dunkel und ist daher vor dessen Einwirkung zu schützen. Auch gegen Säuredämpfe ist es empfindlich.

Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet ¹⁾.

$C_{22}H_{22}O_{10}$.	Ber. C 67,8,	H 3,9.
$C_{20}H_{12}O_6$.	> > 69,0,	> 3,45.
	Gef. > 69,5, 68,8,	> 3,8, 3,7.

Die Molekulargewichtsbestimmung geschah nach der Siedemethode in Aceton ($K = 17,1$).

0,4080 g Sbst.: 15,47 g Aceton, $\Delta = 0,140^\circ$. — 0,4114 g Sbst.: 9,75 g Aceton, $\Delta = 0,220^\circ$.

$C_{22}H_{22}O_{10}$.	Ber. M 566.
$C_{20}H_{12}O_6$.	> > 348. Gef. M 322, 328.

Acetat, $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Das Phthalein wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das durch Wasser ausgefällte Produkt wurde aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert, indem man zu der heißen Lösung heißes Wasser zusetzte bis zur beginnenden Trübung und dann aufkochte. Beim Erkalten schied sich der Körper in großen, flachen, rhombenförmigen Krystallen ab. Schmp. 237—238°.

$C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$.	Ber. C 65,1,	H 3,9.
	Gef. > 64,9, 65,2,	> 4,1, 4,0.

Benzoat, $C_{20}H_8O_6(C_7H_5O)_4$, dargestellt mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Aus Eisessig, worin es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Dicke, prismatische Nadeln. Schmp. 180—181°.

$C_{20}H_8O_6(C_7H_5O)_4$.	Ber. C 75,4,	H 3,7.
	Gef. > 75,2, 75,4,	> 3,75, 3,8.

Methyläther, $C_{20}H_8O_6(CH_3)_4$. 1 g Phthalein wurde in möglichst wenig Natronlauge (20 g $NaOH$ auf 100 g H_2O) gelöst und allmählich unter fortwährendem Schütteln das Dreifache der theoretischen Menge Methylsulfat dazugegeben, bis ein dunkelvioletter Niederschlag entstand und die Farbe der Lösung von Blau über Violett in Rot bzw. Rotbraun überging. — Der in üblicher Weise abgeschiedene Äther wurde aus Eisessig, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden.

$C_{20}H_8O_6(CH_3)_4$.	Ber. C 71,3,	H 4,9,	OCH_3 30,7.
	Gef. > 70,7, 70,4, 70,9,	> 5,1, 5,0, 5,15,	> 29,7, 30,2.

Äthyläther, $C_{20}H_8O_6(C_2H_5)_4$, dargestellt wie der vorige mittels Äthylsulfat. Krystallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln und Blättchen. Schmp.

¹⁾ Die Originalzahlen wolle man in der Dissertation (s. o.) nachsehen.

223°. Derselbe Äther wurde auch mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas metallischem Natrium erhalten.

$C_{20}H_8O_6(C_2H_5)_4$. Ber. C 73.1, H 6.1, $O C_2H_5$ 39.1.
Gef. » 72.7, 72.9, » 6.2, 6.4, » 38.9, 39.5.

Bromierung. Die Einwirkung von Brom wurde in Eisessiglösung vorgenommen, aber obgleich die Bedingungen mehrfach variiert und das Produkt gut krystallisiert erhalten wurde, führten die Analysen doch nicht zu dem erwarteten Tetrabromderivat, sondern sie stimmten annähernd auf ein Tribromphthalein. Das erhaltene Produkt, das sich aus der Bromierungslösung in feinen Nadeln abschied, wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Die Analysenwerte lagen zwischen 41.3 und 42.1 % Brom, während sich für $C_{20}H_8O_6Br_3$ 48.2 %, für $C_{20}H_8O_6Br_3$ 41.0 % Brom berechnet.

Das unlösliche Phthalein.

Bei den verschiedenen Schmelzen, welche die Darstellung des löslichen Phthaleins bezweckten, war jedesmal etwas in heißem Wasser unlösliches Nebenprodukt zurückgeblieben, welches gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Außerdem wurde aber auch die unlösliche Verbindung als Hauptprodukt dargestellt durch Kondensation von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid (1.5 g) mit 2 Mol. Biresorcin (4.4 g) in Gegenwart von 10 g konzentrierter Schwefelsäure. Man erhitzte im Ölbad 2 Stunden auf 120°, worauf die Schmelze mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Die anfangs etwas violett gefärbte Substanz wurde schließlich durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Alkohol (ohne Wasserzusatz) farblos erhalten. Zur Analyse wurde sie nochmals durch Lösen in Aceton und Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Die undeutlich krystallinische Verbindung hat keinen Schmelzpunkt. In Alkali löst sie sich mit blauer Farbe, die viel weniger intensiv ist als die des löslichen Phthaleins. Entsprechend den Angaben von Benedikt und Julius wird die Lösung durch Verdünnen entfärbt, darauf durch Kochen violett und beim Erkalten wieder farblos.

$C_{32}H_{22}O_{10}$. Ber. C 67.8, H 3.9, M 566.
 $C_{32}H_{20}O_9$. » » 70.0, » 3.7, » 548.
Gef. » 69.8, 70.0, » 3.8, 3.8, » 466, 475.

Das Molekulargewicht konnte leider nicht genau bestimmt werden. Vermutlich liegt dies an einer Zersetzung der Substanz beim Sieden der Acetonlösung, wofür der Umstand spricht, daß die nach Beendigung der Molekulargewichtsbestimmung wiedergewonnene Substanz nach dem Trocknen noch kleinere Werte bei der Molekulargewichtsbestimmung gab.

Benzoat, $C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$, dargestellt mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Aus Chloroform und Äther wurde es in breiten Blättern erhalten. Schmp. 245–250°.

$C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$. Ber. C 75.75, H 3.8.
Gef. » 75.65, 75.4, » 3.7, 4.1.

Athyläther, $C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$. Dargestellt mittels Äthylsulfat in alkalischer Lösung. Wurde aus Chloroformlösung auf Zusatz der 3—5-fachen Menge Ather in Nadeln erhalten. Schmp. 234—236°.

$C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$. Ber. C 73.7, H 6.2.
Gef. » 73.1, 74.1, » 6.3, 5.9.

Bis-Benzolazo-biresorcin, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)_2.C_6H_5(OH)_2.N:N.C_6H_5$. 1.86 g Anilin (2 Mol.) wurden diazotiert und die Lösung allmählich unter Umschütteln in eine auf 0° abgekühlte, sodaalkalische Lösung von 2.18 g Biresorcin (1 Mol.) eingetropft. Es fiel ein roter Farbstoff aus, der aus Eisessig in dicken, rotbräunen, stahlblau glänzenden Nadeln krystallisierte.

$C_{19}H_8O_4(N_2C_6H_5)_2$.
Ber. C 67.6, H 4.3, N 13.2.
Gef. » 68.0, 68.0, 67.4, » 4.8, 4.5, 4.5, » 12.8, 12.8, 13.7.

Bis-*p*-toluolazo-biresorcin, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.N:N.C_6H_4.CH_3$. Darstellung wie bei dem vorigen. Der ausfallende rote Farbstoff krystallisierte aus Eisessig in feinen Nadeln. Er gleicht dem vorigen.

$C_{12}H_8O_4(N_2C_7H_7)_2$. Ber. C 68.7, H 4.9, N 12.35.
Gef. » 68.3, 68.5, » 5.2, 5.1, » 12.7, 12.6.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

348. Helmuth Scheibler und Alvin S. Wheeler: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VII¹⁾: Optisch-aktive Leucinsäure (α -Oxy-isocaprönsäure) und ihre Verwandlung in α -Brom-isocaprönsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die α -Oxyisocaprönsäure entsteht leicht aus dem Leucin durch die Wirkung von salpetriger Säure und ist unter dem Namen der Leucinsäure längst bekannt. Bezüglich ihrer Eigenschaften, besonders aber ihres optischen Drehungsvermögens, bestehen in der Literatur

¹⁾ Vergl. früh. Mitteilungen: E. Fischer, B. 40, 489 [1907]; E. Fischer und H. Scheibler, B. 41, 889 [1908]; 41, 2891 [1908]; 42, 1219 [1909]; E. Fischer, H. Scheibler und R. Groh, B. 43, 2020 [1910]; E. Fischer und H. Scheibler, Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 26, 566 (18. Mai 1911).