

Über Diresorcïn und Diresorcïnphthalëin.

Von **Rudolf Benedikt** und **Paul Julius**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

Barth und Schreder¹ haben beim Verschmelzen von Resorcïn mit Ätznatron neben 60—70% Phloroglucin circa 1·5% Diresorcïn vom angewandten Resorcïn erhalten. In Übereinstimmung damit haben auch wir bei einem Versuche mit 50 Grm. Resorcïn nur 0·8 Grm. Diresorcïn abscheiden können.

Eine weit grössere Ausbeute an Diresorcïn ergab sich aber bei Versuchen, welche in der Fabrik von E. Merck in Darmstadt in etwas grösserem Massstabe angestellt wurden. Die neutralisirte und mit Äther extrahirte Schmelze gab einen Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren meist 25—35% Diresorcïn enthielt. Herr Merck stellte uns sowohl solche Gemenge, als auch gereinigtes Diresorcïn mit der freundlichsten Bereitwilligkeit zur Verfügung.

Man kann aus dem Gemenge von Diresorcïn und Phloroglucin die Hauptmasse des ersteren sehr leicht und vollständig rein gewinnen, wenn man Einen Theil des Productes in circa 7—8 Theilen siedenden Wassers löst und so weit abkühlen lässt, bis der grösste Theil des Diresorcïns in langen Nadeln ausgeschieden ist. Dies ist meist der Fall, wenn die Temperatur auf circa 30° gesunken ist. Man filtrirt dann rasch ab, aus dem Filtrate scheidet sich nach kurzer Zeit noch eine kleine Menge Diresorcïn aus und erst nach längerem Stehen beginnen sich körnige Krystalle von Phloroglucin anzusetzen. Einmaliges Umkrystallisiren des Diresorcïns genügt vollkommen, um es von den letzten Spuren Phloroglucin zu befreien.

¹ Berl. Ber. 12.503.

Reines Diresorcïn schmilzt unzersetzt bei 310°.

Weit schwieriger erhält man das Phloroglucin diresorcïnfrei. Durch fractionirte Krystallisation kann man zwar die Hauptmenge des Diresorcïns entfernen, ein kleiner Antheil desselben krystallisirt aber doch immer mit dem Phloroglucin zusammen aus, so dass uns bis heute eine leichte und vollständige Trennung noch nicht gelungen ist. Auch sind wir nicht ganz sicher, ob das Krystallgemenge nicht noch einen dritten Bestandtheil, vielleicht ein isomeres Diresorcïn in kleinen Antheilen enthalte.

Acetyldiresorcïn.

20 Grm. entwässertes Diresorcïn wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, das Product in Wasser eingegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 32 Grm.

Das Acetyldiresorcïn besteht aus glänzenden Prismen, welche bei 152° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	61·62	62·18
H	4·79	4·66
O	—	33·16

Hexanitrodiresorcïn.

Acetyldiresorcïn löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Löst man hingegen in wenig rother rauchender Salpetersäure und erwärmt mässig, so beginnt eine heftige Reaction, welche man durch Kühlen mit Wasser mässigt. Dann fügt man Salpetersäure so lange in kleinen Partien hinzu, als noch eine Einwirkung stattfindet. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Man saugt die Krystalle ab und befreit sie durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge. Zur Reinigung löst man sie in wenig kaltem Wasser auf und fällt mit concentrirter Salzsäure aus. Eine weitere Reinigung des aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages kann man in der Weise vornehmen, dass man ihn in Chloroform löst, dem man ganz wenig absoluten Alkohol zugesetzt hat. Beim Abdestilliren der filtrirten Flüssigkeit fällt das Nitroproduct in gelben glänzenden Krystallen aus.

Es hat die Zusammensetzung des Hexanitrodiresorcins:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$
	I.	II.	
C	30·40	—	29·51
H	1·28	—	0·82
N	16·81	16·91	17·21
O	—	—	52·46

Sehr auffällig ist seine ungemein grosse Löslichkeit in Wasser, die es von allen anderen hochnitrierten Phenolen, wie Trinitrophenol, Trinitroresorcin etc. unterscheidet. Es verpufft bei circa 230°, ohne vorher zu schmelzen.

Dekabromdiresorcin.

Diresorcin lässt sich leicht in ein Bromoxylderivat überführen.

Eine Lösung von 20 Grm. Diresorcin in Kalilauge wurde auf 4 Liter verdünnt und sodann mit einer Lösung von 110 Grm. Brom in 1 Liter rauchender Salzsäure vermischt. Der Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abfiltrirt, ausgepresst und mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Beim Erkalten der Auszüge schieden sich schöne Krystalle von Dekabromdiresorcin an den Wänden aus. Sie wurden gesammelt, durch gelindes Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit, unter der Luftpumpe getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_6(OBr)_4$
Br	79·58	79·37

Das Product ist somit Hexabromdiresorcinbrom oder Dekabromdiresorcin. Die Krystalle zersetzen sich beim Liegen an der Luft allmählig unter Bromabgabe.

Beim Erhitzen der Substanz auf 170° beginnt Brom zu entweichen, steigert man die Temperatur auf 185°, so ist die Entwicklung von Brom nach etwa zwei Stunden beendet. Der Rückstand zeigt noch keine Spur einer Schmelzung und ist auch nur wenig dunkler geworden. Er ist unlöslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, in heissen verdünnten Laugen und in concentrirter Schwefelsäure; von kochender Salpetersäure wird er nur sehr langsam angegriffen. Auch Reduc-

tionsmittel, wie, schwefelige Säure, Zinn und Salzsäure sind ohne Einwirkung.

Bei weiterem Erhitzen spaltet sich neuerdings Brom ab und der Rückstand färbt sich bei 200—210° schwarz.

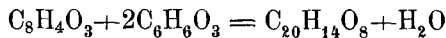
Ein quantitativer Versuch, bei welchem feingepulvertes Dekabromdiresorcin auf 185° erhitzt, das entweichende Brom in Jodkaliumlösung eingeleitet und die Menge des ausgeschiedenen Jodes mit Hyposulfit bestimmt wurde, ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für die Abgabe von 2Br ₂ aus C ₁₂ Br ₁₀ O ₄
Br	28·47	31·74
Rückstand im Kölbchen	67·51	68·26
	95·98	100·00

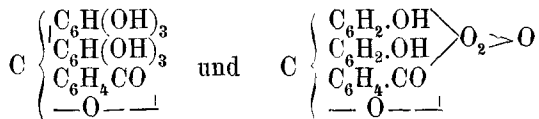
Erwärmt man Dekabromdiresorcin mit schwefeliger Säure, so geht es in ein gelbliches Pulver über, welches sich nach dem Waschen mit Eisessig und Trocknen bei der Analyse als unreines Hexabromdiresorcin erwies.

Diresorcinphtalëin.

Buchka¹ hat in seiner schönen Untersuchung über das Gallëin nachgewiesen, dass dasselbe nicht die durch die Formel C₂₀H₁₄O₈ ausgedrückte Zusammensetzung besitze und somit durch bloße Wasserabspaltung aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid nach der Gleichung



entstanden sei, sondern dass ihm die wasserstoffärmere Formel C₂₀H₁₂O₈ zukomme. Er discutirt sodann für dasselbe die beiden Constitutionsformeln



und entscheidet sich schliesslich für die letztere, nachdem er

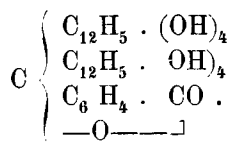
¹ Lieb. Ann. 209. 249.

„das Vorhandensein einer Diphenylbindung im Gallëin“ (wie es die erstere Formel erfordert) für wenig wahrscheinlich hält.“

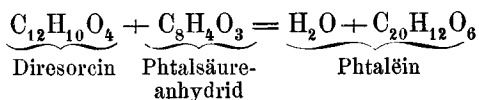
Obgleich wir den Werth der von Buchka angeführten Argumente vollkommen anerkennen, so glauben wir doch, dass auch in der Frage über die Constitution dieses wichtigen Farbstoffes noch nicht das letzte Wort gesprochen ist. Der Weg, auf welchem wir zur Lösung dieser Frage etwas beizutragen hoffen, ist der, dass wir die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Diphenole überhaupt studiren wollen. In Bezug auf die Gallëinfrage erwarten wir von den Dipyrogallolen die sichersten Aufschlüsse und wir haben bereits begonnen, uns grössere Mengen dieser schwer zu beschaffenden Substanzen zu bereiten.

Vor Allem war aber die Vorfrage zu erledigen, ob Ein Molekül eines Diphenoles im Stande sei, bei der Phtalëinbildung zwei Moleküle eines Phenoles zu ersetzen, oder ob sich stets zwei Moleküle des Diphenoles mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid condensiren müssen. Diese Frage haben wir nun mit Hilfe des uns zu Gebote stehenden Diresorcíns im ersteren Sinne entschieden.

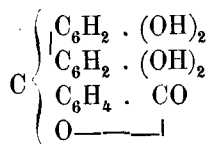
Das Diresorcínphthalëin ist bereits von Link ¹ durch Erhitzen von 10 Theilen Diresorcín, 7·5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 12 Theilen Chlorzinn erhalten worden, nach seinen Angaben vereinigen sich zwei Moleküle Diresorcín mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt zu $C_{32}H_{22}O_{10}$:



Unsere mit grösseren Mengen Materiales ausgeführten und vielfach variirten Versuche haben jedoch dargethan, dass die Condensation nach der Gleichung:



stattfindet, wonach dem Diresorcínphthalëin die Formel



zukommt.

10 Theile bei 120° C. getrockneten Diresorcins (1 Molekül) wurden mit 6·8 Theilen Phtalsäureanhydrid (1 Molekül) und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure durch zwei Stunden im Paraffinbade auf 120° erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich rasch intensiv violett, er wurde nach Beendigung der Reaction zur Entfernung des grössten Theiles der Schwefelsäure mit kaltem Wasser angerührt, der Rückstand auf einem Filter gesammelt, gewaschen und mit Wasser ausgekocht.

Dabei ging nahezu Alles in Lösung. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit trübte sich nach dem Abfiltriren meist durch Abscheidung einer kleinen Menge des weiter unten beschriebenen „unlöslichen Diresorcinphtalëins“ und schied sodann beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von noch dunkel gefärbten Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nahezu farblos erhalten werden konnten.

Ihre Lösungen zeigen die von Link beschriebenen Farbenreactionen. Hinzugefügt sei noch, dass die tiefblaue ammoniakalische Lösung durch Alkohol entfärbt wird, während die kalische Lösung sowohl bei Zusatz von Alkohol als beim Kochen unverändert bleibt.

Die Analyse des Diresorcinphtalëins ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{12}O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	14·59	14·60	15·00	15·33

Die bei 120° C. getrocknete Substanz gab:

	Gefunden			Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{12}O_6$	$C_{32}H_{22}O_{10}$
C	69·40	68·82	68·71	68·96	67·84
H	3·51	3·74	3·85	3·45	3·89
O	—	—	—	27·59	28·27

Obwohl diese Zahlen weit besser auf $C_{20}H_{12}O_6$ stimmten, so hielten wir damit doch die Frage, welche von beiden Formeln die richtige sei, noch nicht für gelöst. Zu ihrer Entscheidung haben wir eine Anzahl von Ausbeuteversuchen angestellt, und zwar wurden jedesmal zwei Kölbchen in ein und dasselbe Paraffinbad eingesetzt, von denen jedes mit 10 Grm. Diresorcin (1 Molekül), und 20 Grm. Schwefelsäure, das eine aber mit 6·8 Grm. (1 Molekül), das andere nur mit 3·4 Grm. ($\frac{1}{2}$ Molekül) Phtalsäureanhydrid beschickt war.

Das erste Kölbchen gab nach dem Erhitzen und Umkrystallisiren des Inhaltes aus wenig Wasser stets circa 16 Grm. lufttrockenes Phtalëin, entsprechend 13·6 Grm. wasserfreies Phtalëin. Die theoretische Ausbeute beträgt 15·96 Grm., wenn das Phtalëin die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_6$, jedoch nur 12·98, wenn es die Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ besitzt. Da nun in den Mutterlaugen nicht unbedeutende Mengen Phtalëin verbleiben, wie man an der intensiven Blaufärbung mit Ammoniak erkennt, so spricht dieser Versuch entschieden für die erstere Annahme.

Die mit 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid bereitete Schmelze verhielt sich ganz anders. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb ein nahezu unlöslicher Rückstand, dessen Gewicht von 2—7 Grm. variierte. War die Ausbeute an diesem Körper gering, so schied sich aus dem Filtrate eine immer noch reichliche Krystallisation aus, die aber nicht homogen, sondern ein Gemenge von mindestens zweierlei Krystallen war, wahrscheinlich Diresorcin und Diresorcinphtalëin.

Wir haben uns davon überzeugt, dass der in Wasser unlösliche Rückstand, den wir als unlösliches Diresorcinphtalëin bezeichnen wollen, nicht etwa bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diresorcin allein entsteht. Wir erhitzen 5 Grm. Diresorcin mit 20 Grm. Schwefelsäure anhaltend auf 125—130°. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nichts aus, auch nicht beim Kochen der verdünnten Lösung. Nach einigen Stunden war unverändertes Diresorcin auskrystallisirt.

Um die Beziehungen aufzufinden, welche zwischen dem löslichen und dem unlöslichen Phtalëin bestehen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

1. 1 Grm. lösliches Diresorcinphtalëin wurde mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure auf 125° erhitzt. Die Masse löst sich vollkommen klar in siedendem Wasser, beim Erkalten scheiden sich erst einige Flöckchen humusartiger Substanz ab, dann krystallisirt das unveränderte Phtalëin in schönen Krystallen aus.
2. 1 Grm. unlösliches Diresorcinphtalëin wurde mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure übergossen und die rothviolette Lösung auf 125° erhitzt. Die Schmelze gab mit verdünnter Kalilauge eine nur wenig gefärbte Lösung, folglich hatte sich kein lösliches Phtalëin gebildet.
3. 1 Grm. unlösliches Diresorcinphtalëin,
1 Grm. Phtalsäureanhydrid und
5 Grm. concentrirte Schwefelsäure
wurden auf 125° erhitzt. Eine Probe löste sich mit wenig intensiver, schmutzig violetter Farbe in Ammoniak, welche nach dem Kochen und Erkalten in ein helles Braun überging.

Die Masse wurde sodann auf 135—140° erhitzt und mit Wasser ausgekocht. Dabei bleibt der grösste Theil der Substanz unverändert zurück, die Lösung wird mit verdünnter Kalilauge intensiv blau, folglich hat sich eine geringe Menge des löslichen Phtalëins gebildet.

4. 5 Grm. lösliches, bei 120° getrocknetes Phtalëin (1 Molekül)
2·61 Grm. entwässertes Diresorcïn (1 Molekül)
10 Grm. Schwefelsäure
wurden auf circa 130° erhitzt. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb ein reichlicher Rückstand, aus dem Filtrat krystallisirt kein unverändertes Phtalëin aus. Das Ungelöste wog nach mehrmaligem Auskochen 6·8 Grm., somit war nahezu das ganze lösliche Diresorcinphtalëin in unlösliches verwandelt worden.

Diese mehrfach wiederholten Versuche haben somit folgende Resultate ergeben:

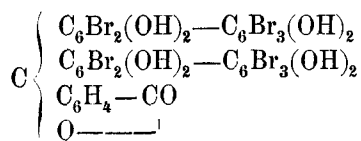
Man erhält die beste Ausbeute (85%) an löslichem Phtalëin, wenn man gleiche Moleküle Diresorcïn und Phtalsäureanhydrid, und die beste Ausbeute an unlöslichem Phtalëin, wenn man Dire-

sorcin und Phtalsäureanhydrid im Verhältnisse von zwei Molekülen zu Einem auf einander einwirken lässt.

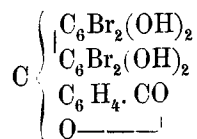
Somit entsteht das lösliche Phtalëin durch Condensation von 1 Molekül Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid, das unlösliche wahrscheinlich von 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Anhydrid. Dies wird durch den vierten Versuch bestätigt, welcher lehrt, dass das lösliche Phtalëin durch Erhitzen mit Diresorcin nahezu vollständig in das unlösliche übergeführt werden kann.

Minder leicht gelingt, wie der dritte Versuch ergibt, die Umwandlung des unlöslichen in das lösliche Phtalëin durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid.

Bromderivat des löslichen Phtalëins. Einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution des Diresorcinphtalëins bietet das Product der erschöpfenden Bromirung. Da das Diresorcin leicht in Hexabromdiresorcin überzuführen ist, so wäre, die Richtigkeit der Link'schen Formel angenommen, ein Dekabromdiresorcinphtalëin



zu erwarten, während das Phtalëin von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$ nur ein Tetrabromproduct



geben kann.

In der That stimmt auch hier der Versuch annähernd auf unsere Formel, es gelang uns aber trotz der Anwendung eines bedeutenden Überschusses von Brom auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht, die Bromirung ganz vollständig zu machen.

2 Grm. Phtalëin wurden in 10 CC. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 6 Grm. Brom in 5 CC. Eisessig vermischt. Nach einiger Zeit beginnt das Bromproduct auszukrystallisiren. Es ist

in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass von einer Reinigung durch Umkrystallisiren Umgang genommen werden musste. Es bildet gelbe Krystalle, welche sich in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Säuert man seine sehr verdünnte alkalische Lösung mit Essigsäure schwach an und bringt ein Seidensträhnen in die erwärmte Flüssigkeit, so färbt sich dasselbe nicht an, nimmt aber dennoch das Bromproduct auf, da es selbst nach anhaltendem Waschen beim Einlegen in verdünntes Ammoniak blauschwarz wird.

Die Brombestimmung in der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_8Br_4O_6$	$C_{32}H_{12}Br_{10}O_{10}$
Br	44.26	44.22	48.19	59.00

Acetyldiresorcinphtalëin. Erhitzt man das Phtalëin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche beim Eingiessen in Wasser einen reichlichen Niederschlag gibt, der sich aber bei den Versuchen, ihn aus Alkohol, Eisessig oder Benzol umzukrystallisiren, stets als amorphe harzige Masse ausschied.

Diresorcinphtalin. Das Diresorcinphtalin wurde nach den Angaben Link's bereitet, sein Schmelzpunkt bei 235° gefunden.

Beim Trocknen auf 115° verliert es 2 Moleküle Krystallwasser:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{20}H_{14}O_6 + 2H_2O$
H ₂₀	10.12	9.69	9.33

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

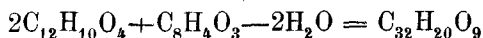
	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{14}O_6$	$C_{32}H_{24}O_{10}$
C	68.55	68.88	68.57	67.61
H	4.04	4.32	4.00	4.22
O	—	—	27.43	28.17

Unlösliches Diresorcinphtalein.

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstände wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ein nahezu weisses, schweres Pulver verwandelt, welches aus mikroskopischen Krystallen besteht. Beim Erhitzen auf 240° bräunt es sich unter beginnender Zersetzung.

Mit concentrirter Kalilauge gibt es eine blaue Lösung, welche beim Verdünnen farblos, beim darauffolgenden Kochen intensiv violett und beim Erkalten wieder farblos wird. Salzsäure fällt nun einen amorphen carmoisinrothen Niederschlag, der bei Zusatz von mehr Salzsäure braun wird und sich in verdünnter Kalilauge mit wenig intensiver, violetter Farbe löst, die auch beim Erhitzen nicht stärker hervortritt. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine rothviolette Färbung.

Das Verhalten gegen Kalilauge deutet darauf hin, dass diese Verbindung das Anhydrid eines Phtalëins sei und da die aus 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid entsteht, kann ihre Bildungsgleichung vielleicht durch



ausgedrückt werden.

Damit stimmen die Analysen auch annäherungsweise überein.

Die bis 120° getrocknete Substanz gab:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{32}H_{20}O_9$
C	70·86	71·37	$\overline{70\cdot07}$
H	3·80	3·66	3·65
O	—	—	26·28

Der Gewichtsverlust beim Trocknen betrug:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{32}H_{20}O_9 + 4H_2O$
H ₂ O	$\overline{12\cdot37}$	$\overline{12\cdot52}$	11·62