

Über ein einfaches Darstellungsverfahren von Phenolphthalein-dibutyrat

Wir haben bereits früher ein photometrisches Meßverfahren zur Bestimmung von geringen Esterasemengen in tierischen und pflanzlichen Geweben und Mikroorganismen entwickelt, wobei als Substrat Phenolphthalein-dibutyrat verwendet wurde¹⁾. Die zunehmende Anwendung dieser Methode bei routinemäßigen Arbeiten, z.B. über den Ablauf der Esterase-inaktivierung in tierischen und pflanzlichen Geweben und in Mikroorganismen während einer feucht-thermischen Behandlung²⁾ oder in der klinischen Forschung³⁾, speziell für diagnostische Zwecke⁴⁾, beruht offenbar darauf, daß der Einfluß unbekannter Folgereaktionen wegen des Nichtvorkommens von Phenolphthalein in tierischen und pflanzlichen Geweben ausgeschaltet wird. Demgemäß sind auch die Meßwerte eindeutig und genau feststellbar, wobei noch hinzukommt, daß photometrische Messungen von Farbstärken zu den einfachsten, schnellsten und empfindlichsten Analysenmethoden gehören. Das einsetzende allgemeine Interesse an der Methode und die in diesem Zusammenhang eingegangenen Anfragen in- und ausländischer Forschungsinstitute⁵⁾ nach einer vereinfachten Darstellung des Substrates gibt uns Veranlassung, über ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Phenolphthaleindibutyrate zu berichten.

Arbeitsvorschrift. Zur Darstellung des Phenolphthalein-dibutyrate geht man so vor, daß man die Reaktionsteilnehmer (Phenolphthalein, Buttersäure und Thionylchlorid) im entsprechenden Mengenverhältnis in der Wärme (Wasserbad) unter Rückfluß in Reaktion treten läßt. Als Beispiel diene die nachstehende Vorschrift: Dem Gemisch von 10 g Thionylchlorid (Merck) und 6 g Buttersäure (normal), reinst, frei von Capron- und Essigsäure (Merck), werden in einem 500 cm³ Rundkolben unter Rühren 10 g Phenolphthalein, Indikator (Merck), hinzugegeben. Dann wird der mit einem Rückflußkühler versehene Kolben bis zu etwa $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in ein schwach siedendes Wasserbad unter Schütteln eingetaucht und 3 Std lang erhitzt. Während dieser Zeit ist in Abständen von etwa 15 min der Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler kräftig zu schütteln. Das Reaktionsprodukt zeigt am Schluß eine dickflüssige Konsistenz. Die Arbeiten sind unter einem Abzug durchzuführen, wobei das beim Reaktionsablauf entbundene Schwefeldioxyd-Chlorwasserstoff-Gemisch auch noch auf Wasser zu leiten ist. Nun wird der sirupöse Rückstand nach dem Abkühlen in 200 cm³ Äther gelöst und die Lösung im Scheidetrichter 6mal mit 200 cm³ destilliertem Wasser gewaschen, wobei man zur Brechung der auftretenden Emulsion dem Waschwasser jedesmal etwas chemisch reines Kochsalz zusetzt. Sodann wird die ätherische Lösung mit geglühtem, d.h. wasserfreiem Natriumsulfat entwässert, abfiltriert, das abgetrennte Natriumsulfat 3mal mit wasserfreiem Äther gewaschen und der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedampft. Hierauf löst man den sirupösen, nahezu farblosen Rückstand in wenig wasserfreiem Methylalkohol auf und läßt die Lösung bei 0° C stehen. Dabei kristallisiert das Phenolphthaleindibutyrat verhältnismäßig rasch aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren der Rohkristalle erhält man schließlich 10 g reines Phenolphthaleindibutyrat in farblosen langen dünnen Plättchen vom Schmelzpunkt 91,5 bis 92° C (unkorrigiert), was einer Ausbeute von 69,4% entspricht. Die Ausbeute des nicht kristallisierten Rückstandes beträgt 88,5%.

Mit der beschriebenen vereinfachten Darstellung wird die Anwendung der photometrischen Bestimmung der Esterase als Routineuntersuchung in der lebensmittelchemischen, biologischen und klinischen Forschung wesentlich erleichtert.

Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e.V., München (Direktor: Dr.-Ing. habil. R. HEISS)

ARNULF PURR

Eingegangen am 20. September 1956

¹⁾ PURR, A.: Biochem. Z. 322, 205 (1951). — J. Amer. Oil Chem. Soc. 29, Nr. 10, 409 (1952).

²⁾ HEISS, R., A. PURR: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 50, H. 8, 186; H. 9, 225 (1954).

³⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn Professor Dr. Dr. K. DIRR, II. Medizinische Universitäts-Klinik, München.

⁴⁾ FLASCHENTRÄGER, B., u. E. LEHNARTZ: Physiologische Chemie, Bd. II/1a, S. 371. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954 (dasselbst weitere Literaturangaben).

⁵⁾ Für die von Herrn Professor Dr. M. LONCIN, Centre d'Enseignement et de Recherches des Industries Alimentaires, Bruxelles, mitgeteilte Anregung bedanken wir uns besonders.

Organic Sulphur Groups in High Sulphur Assam Coal

Assam coal (India) contains in an average from 2 to 5% of total sulphur of which about 90% is found to be organic sulphur. The present study deals both quantitatively and qualitatively with the sulphur groups present in Assam coals. The qualitative tests were carried out following the method of SELKER and KEMP¹⁾ and KARR²⁾ who carried out investigation into the sulphur linkages in vulcanised rubber and petroleum sulphur compounds respectively. The sulphydryl (—SH) groups were estimated by the copper-butyl-phthalate method and AgNO₃ method³⁾. The disulphide was estimated by the method of BELL and ARGUS³⁾ and thiophene by SPIELMANN

Table 1. Detection of sulphur groups

		Qualitative Test No. *)								Quantitative (%)			
		1A	1B	2	3A	3B	3C	4	(—SH)	Sulphide	Disulphide	Thiophene	
Benzene extr.	{B. III ^a)	+	+	—	+	+	—	+	53.1	26.7	2.5	5.6	
	{Cherr. b)	+	+	—	+	+	—	+	58.6	31.6	1.9	3.2	
Ethylene-	{B. III ^a)	+	+	+	+	+	—	+	54.8	27.1	2.8	4.8	
diamine extr.	{Cherr. b)	+	+	+	+	+	—	+	60.2	29.9	2.3	3.1	

a) Baragolai III; b) Cherrapunji.

*) Test 1A aromatic and aliphatic thiols; 1B aromatic thiols; 2 aromatic disulphides; 3A sulphides of all types; 3B aromatic sulphides; 3C nonaromatic sulphides; 4 simple thiophenes.

(The results are based on percentage of total sulphur.)

Table 2. Sulphur in oxidised coal

Coal	Total S %	(—HS)	Sulphide	Disulphide	Thiophene
		as % of total sulphur			
Cherrapunji	6.09	64.1	25.2	0.3	1.1
Baragolai III	3.41	61.7	24.3	0.2	0.9

and SCHOTZ³⁾ method. The tests were done on the pressure-benzene extracts and ethylenediamine extracts of Baragolai III coal and Cherrapunji coal. The Baragolai III coal contained 4.84% total sulphur and 4.57% organic sulphur whereas the Cherrapunji coal contained 8.71% total sulphur and 6.95% organic S. The results are given in Table 1.

The results for residue obtained after controlled oxidation of the samples with alk. KMnO₄ are given in Table 2. It shows that more than 70% of total coal sulphur is present in oxidised residue and consequently in ring structure. Details will be published elsewhere.

Department of Applied Chemistry, Calcutta University, Calcutta

M.M. ROY

Eingegangen am 4. September 1956

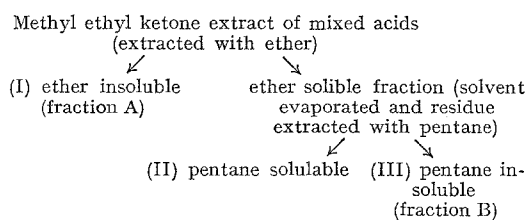
¹⁾ SELKER, M.L., and A.R. KEMP: Ind. Engng. Chem. 36, 16 (1944).

²⁾ KARR jr., C.: Anal. Chem. 26, 528 (1954).

³⁾ DAL NOGARE, S.: Organic Analysis, Vol. I, p. 346. New York: Interscience Publishers 1953.

Oxidation of Assam Coal with Oxygen under Pressure

The oxidation of Baragolai III coal (Assam, India) was carried out in a steel bomb having nickel lining inside. The sample was suspended in alkali solution and oxygen under pressure (800 p.s.i.g.) was introduced. The temperature of the bomb was maintained at 250° C and the oxidation continued for 3 hours. It was then cooled to 50° C, the product taken out, filtered, washed and the filtrate acidified with sulphuric acid. The precipitated acid was then filtered, washed, dried and then extracted with methyl ethyl ketone. The following scheme of solvent fractionation was followed:



II: solvent evaporated and residue extracted with acetone:
acetone insoluble (fraction C); acetone soluble (fraction D)