

408. W. Feuerstein und M. Dutoit: Ueber das Phtalein des Oxyhydrochinons.

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Da nach der Methode von Thiele¹⁾ das Oxyhydrochinon zu einer verhältnissmässig leicht zugänglichen Substanz geworden ist, so lag der Gedanke nahe, dasselbe als einen Baustein für Farbstoffsynthesen zu verwerthen, umsomehr, als man die in der Kostaneckischen Beiztheorie, nach welcher zwei benachbarte Hydroxylgruppen in irgend ein Chromophor eingeführt beizenziehende Eigenschaften bedingen, wohl begründete Hoffnung hegen konnte, dadurch zu beizenziehenden Farbstoffen, die ja immer ein erhöhtes wissenschaftliches Interesse beanspruchen, zu gelangen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Oxyhydrochinon in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Als unsere diesbezüglichen Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von C. Liebermann »über Dioxylfluorescein«²⁾, welcher dasselbe Thema zu Grunde liegt.

Unsere Beobachtungen decken sich mit denjenigen Liebermann's vollständig; da wir aber auch über einige neue Thatsachen berichten können, so erscheint uns die vorliegende Publication berechtigt.

Oxyhydrochinonphtalein (Liebermann l. c.).

Zur Darstellung dieses Farbstoffes werden 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol.-Gew. Oxyhydrochinon im Oelbade erwärmt; dabei schmilzt das innige Gemenge der beiden Substanzen bei etwa 130° und färbt sich mit steigender Temperatur metallisch grün. Als bald macht sich auch Wasserentwicklung bemerkbar, und im Verlaufe kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von grünglänzenden, kleinen Blättchen, deren Menge rasch zunimmt. Man hält das Oelbad auf 185—190° etwa 5 Stunden lang, lässt erkalten und zieht die erhärtete Masse wiederholt mit neuen Mengen siedenden Alkohols aus, bis der Letztere nicht mehr braun, sondern gelb mit grüner Fluorescenz gefärbt erscheint. Dabei verwandelt sich der harte Kuchen in einen mikrokrySTALLINISCHEN Brei, welcher, abfiltrirt und getrocknet, die analysenreine Substanz darstellt. Das Trocknen muss bei etwa 130° geschehen, da die Substanz hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält; sie ist hygroskopisch, weshalb sie noch im Schiffchen getrocknet und mit dem Letzteren in einem verschlossenen Gefäss abgewogen werden

¹⁾ Diese Berichte 31, 1247 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2299 [1901].

muss. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den von C. Liebermann gefundenen gut übereinstimmen:

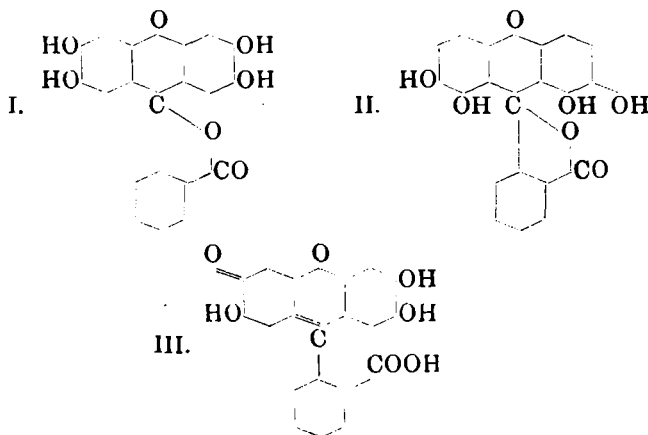
$C_{20}H_{12}O_7$. Ber. C 65.93, H 3.27.

Gef. » 65.83, 65.86, » 3.46, 3.35.

Liebermann fand: » 65.64, » 3.73.

Der Liebermann'schen Beschreibung dieser Verbindung haben wir noch beizufügen, dass die Substanz auch in Wasser etwas löslich ist und zwar mit gelber Farbe; in Bezug auf die tinctoriellen Eigenschaften sei noch darauf hingewiesen, dass das Oxyhydrochinonphtalein auch einen mit Tannin und Brechweinstein präparierten Baumwollstoff anfärbt¹⁾.

Liebermann zieht drei Constitutionsformeln in Betracht:

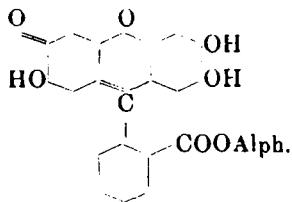


wobei er die Formel III als die ihm brauchbarer erscheinende erklärt. Wir haben den Beweis erbracht, dass nur dieses letztere Schema das richtige sein kann.

Dies lässt sich aus folgenden Thatsachen ableiten:

1. der Farbstoff enthält eine Carboxylgruppe, denn er lässt sich esterificiren, und die veresterte Substanz trägt den Charakter eines Carboxylesters;

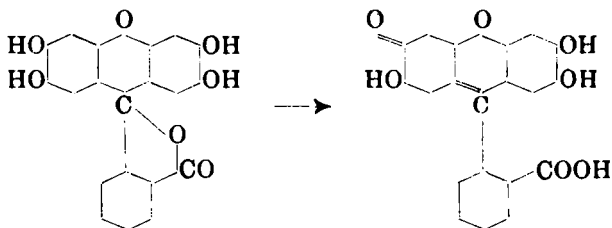
2. dem genannten Ester kann nur die Structur:



¹⁾ Die gleiche Eigenschaft kommt auch dem Fluoresceïn und Galleïn, sowie deren Estern zu.

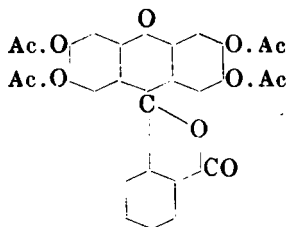
zuertheilt werden, da er nur eine Triacetylverbindung (gefärbte) liefert;

3. der Ester zeigt die grösste Aehnlichkeit mit seiner Mutter-substanz in Bezug auf die tinctoriellen Eigenschaften, wodurch der Einwand hinfällig wird, dass der Veresterung eine intramolekulare Umlagerung im Sinne der Formeln:



vorangehen könnte;

4. die letztere Umlagerung — nur in umgekehrter Reihenfolge — findet bei der Behandlung des freien Phtaleins mit acylierenden Mitteln statt, wodurch Acylderivate entstehen, die nach dem Schema:



gebaut sind, und Hand in Hand mit dieser Umlagerung geht auch die Verschiebung der chromogenen Eigenschaften: die Acylderivate sind farblose Substanzen.

Wir wollen nur noch bemerken, dass die Benennung »Dioxyfluorescein« uns nicht angebracht erscheint, da ja auch das Gallein höchst wahrscheinlich ein Dioxyfluorescein ist, und die Theorie mehrere Dioxyfluoresceine vorausszusehen erlaubt. Wir werden deshalb bei der allerdings etwas schleppenden Bezeichnung: »Oxyhydrochinon-phtalein« bleiben.

Oxyhydrochinonphtaleinäthylester.

1 Gew.-Theil Oxyhydrochinonphtalein wird mit einem Gemische aus 30 g absolutem Alkohol und 22 g concentrirter Schwefelsäure während 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit erhält man eine klare Lösung, die man in viel Wasser giesst. Der dunkel gefärbte Niederschlag wird nach einiger Zeit abfiltrirt, mit lauwarmem Wasser tüchtig ausgewaschen und dann aus

viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. So werden prachtvoll grüne Blätter erhalten, die bei 326° schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_7$. Ber. C 67.35, H 4.08.

Gef. » 67.13, » 4.51.

Der Ester ist schwer löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig und vollständig auch in siedendem Wasser unlöslich, welch' letztere Eigenschaft ihn vom unveresterten Phtalein scharf unterscheidet. Unlöslich in Natriumbicarbonat. Die tinctoriellen Eigenschaften sind nahezu die gleichen wie die des freien Farbstoffes; nur ist die Unlöslichkeit in Wasser ein Grund einer schwereren Angreifbarkeit der Beizen.

Triacetyl-oxyhydrochinonphtaleinäthylester.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man aus der vorhergehenden diese intensiv gefärbte Verbindung. Sie wird zweckmässig aus Aceton umkrystallisirt und stellt orangegelbe, harte Krystalle mit einem bläulichen Reflex dar, die von Aceton und Alkohol leicht aufgenommen werden. Schmp. $238-239^{\circ}$.

$C_{28}H_{22}O_{10}$. Ber. C 64.86, H 4.25.

Gef. » 64.73, » 4.66.

Verdünnte Lösungen zeigen eine intensive Fluorescenz. Verdünnte kalte Alkalien lösen die Substanz nicht auf.

Tetraacetyl-oxyhydrochinonphtalein (Liebermann l. c.)

erhielten wir in der üblichen Weise in Gestalt von glänzenden, nahezu farblosen Prismen, die schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in Aceton löslich sind und zur Analyse aus Aceton krystallisirt wurden. Wir beobachteten den Schmelzpunkt übereinstimmend mit Liebermann bei 264° .

$C_{28}H_{20}O_{11}$. Ber. C 63.16, H 3.76.

Gef. » 63.01, » 3.92.

Tetrabenzoyl-oxyhydrochinonphtalein

wurde durch Erwärmen des Phtaleins mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 130° dargestellt. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, wurde die Reaktionsmasse mit Wasser ausgekocht, bis alle Benzoësäure entfernt war, und wiederholt aus Benzol + Lignoïn umkrystallisirt. Grosse compacte Krystalle, die beim leichten Zerdücken zu einem Pulver zerfallen.

$C_{48}H_{28}O_{11}$. Ber. C 73.84, H 3.59.

Gef. » 73.47, » 3.85.

Anhang. W. Feuerstein und Jean Wallach: Ueber die directe Veresterung des Fluoresceïns.

Nietzki und Schröter¹⁾ stellten bekanntlich den Carboxylester des Fluoresceïns dar, indem sie den Fluoresceïnäthylester der Oxydation unterwarfen.

Es war bis jetzt nicht gelungen, das Fluoresceïn direct zu verestern, und auch die Herren Nietzki und Schröter (l. c.) waren darin nicht glücklicher.

Diese Widerstandsfähigkeit des Fluoresceïncarboxyls den alkylirenden Agentien gegenüber erschien uns in Anbetracht der leichten Entstehung der Eosinester und des oben beschriebenen Oxyhydrochinonphtaleïnesters auffallend, und wir haben deshalb Versuche in dieser Richtung aufgenommen.

Es hat sich auch in der That herausgestellt, dass die Veresterung des Fluoresceïns ohne Schwierigkeit erfolgt, wenn man, wie folgt, arbeitet.

Fluoresceïnäthylester.

1 Gewichtstheil Fluoresceïn wird mit einem Gemische aus 2 Gewichtstheilen absoluten Alkohols und $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit während 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Lösung auf Eis gegossen, wobei sich eine halbfeste Masse abscheidet, die sich aber in kurzer Frist in ein festes Pulver verwandelt. Dieses wird in wenig Soda in der Kälte aufgelöst und in die filtrirte Lösung ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet. — Als bald beginnt die Abscheidung einer orangefarbenen, etwas schleimig beschaffenen Masse eines Natriumsalzes des Fluoresceïnesters, während das unveränderte Fluoresceïn vollständig in Lösung bleibt. Wenn keine Vermehrung des Niederschlages mehr zu bemerken ist, wird dieses Natriumsalz an der Pumpe abgesaugt, auf Thon abgepresst und mit verdünnter Essigsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt. Der rohe Ester wird nun in viel siedendem Alkohol aufgelöst, der überschüssige Alkohol rasch abgekocht und die — siedend heiss — filtrirte Flüssigkeit der Krystallisation noch einmal überlassen. Nach Verlauf einiger Stunden scheidet sich der grösste Theil der Substanz in grünen glänzenden Blättern aus, die zerrieben ein rothes Pulver liefern, in Alkohol, Aceton und Eisessig schwer löslich, in Wasser vollkommen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt lag bei 242° und änderte

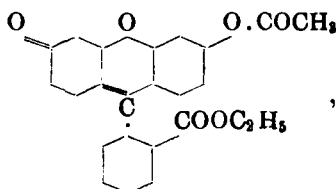
¹⁾ Diese Berichte 28, 46 [1895].

sich nicht auch bei wiederholtem Umkrystallisiren, während ihn Nietzki und Schröter zu 247° angeben.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.
Gef. » 72.70, 72.84, 72.94, » 4.46, 4.26, 4.68.

Die Substanz ist unlöslich in Natriumbicarbonat. Sie erwies sich als Fluoresceinäthylester auch dadurch, dass sie beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine Spaltung in Aethylalkohol und Fluorescein erlitt.

Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein Monoacetylfluoresceinäthylester,



erhalten, welcher, aus Aceton umkrystallisirt, orangefarbene Nadeln mit blauem Reflex bildet, die bei 191° schmelzen.

$C_{26}H_{18}O_6$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.49, 71.52, » 4.69, 4.71.

Diese Verbindung ist leicht in Aceton und Alkohol löslich; die verdünnten Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz. Unlöslich in kalten Alkalien.

Fluoresceinmethylester,

analog dem Aethylester dargestellt, schmilzt bei 252—253° und stellt rothe grünglänzende Krystalle dar, die äusserst schwer in den gebräuchlichen Mitteln löslich sind. Sie wurden aus sehr viel Methylalkohol gereinigt.

$C_{21}H_{14}O_5$. Ber. C 72.83, H 4.04.
Gef. » 72.45, 72.43, » 4.19, 4.31.

Mülhausen i/E., Chemieschule.