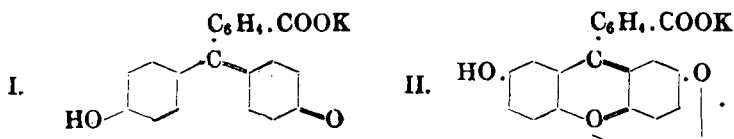


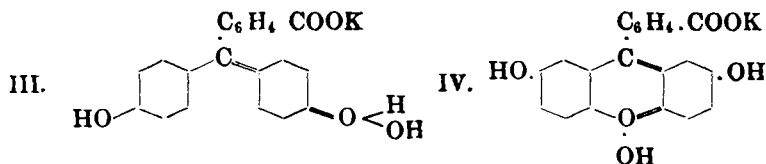
374. Arthur G. Green und Percy E. King: Zur Constitution der Phenol- und Hydrochinon-Phtaleinsalze.

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

In einer früheren, in Gemeinschaft mit Perkin ausgeführten Arbeit¹⁾ hat der Eine von uns (Green) gewisse Beobachtungen mitgeteilt, die schwer mit derjenigen Ansicht in Einklang zu bringen sind, welche die Farbe der Salze der Phenol- und Hydrochinon-Phtaleine auf das Vorhandensein von dissociirten Ionen in ihren Lösungen zurückführt. Andererseits lassen sich diese Thatsachen ganz ungezwungen deuten, sobald man annimmt, dass die gefärbten Salze eine chinoider Structur besitzen:



Die Formel II, die Green und Perkin für das Hydrochinon-phtaleinsalz vorgeschlagen haben, steht in genügender Uebereinstimmung mit der Formel I des Phenolphthaleinsalzes, um das ähnliche Verhalten beider Substanzen zu erklären. Die Analogie tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Phenol- und Hydrochinon-Phtaleinsalze als Hydrate formulirt (III und IV):



Diese Ansichten haben den Beifall der HHrn. R. Meyer und Spengler nicht gefunden. Letztere betonen in ihrer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung²⁾, dass sie an der früheren Auffassung R. Meyer's, nach welcher die gefärbten Phtaleinsalze Derivate von Lactonen darstellen, festhalten. Bezüglich der Ursache der Färbung scheinen diese Autoren jedoch ihre ursprüngliche Ansicht etwas geändert zu haben, denn sie finden eine Erklärung für das Auftreten der Farbenerscheinungen nunmehr in dem Vorliegen von »Halochromie« bezw. in dem Vorhandensein einer Baeyer'schen »Carboniumvalenz«, anstatt wie früher in dem Vorliegen von

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 398 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 1318 [1905].

Ionisation. Bei ihrer Kritik der von Green und Perkin vertretenen Auffassung haben sie jedoch in gewissem Grade den von diesen eingenommenen Standpunkt falsch gedeutet. Die von Green und Perkin angeführten Versuche sollten nicht eigentlich die Lactonformel ausschliessen, sondern lediglich zeigen, dass eine Dissociation in Ionen nicht als die alleinige Ursache für das Auftreten der Färbung herangezogen werden darf. Die letzterwähnte Schlussfolgerung ist jetzt von R. Meyer und Spengler zugestanden, und als Folge hiervon ergab sich ihrerseits die Nothwendigkeit, nach einer anderen Erklärung für die Thatsache zu suchen, dass die Phtaleine in der Form ihrer gewöhnlichen Alkalisalze gefärbt, dagegen aber in Form der freien Lactone, der Salze mit einem Ueberschuss an Alkali, sowie als neutrale Carbinolsalze farblos sein sollten. Die erwünschte Erklärung für diese Erscheinungen finden sie in der »Carboniumvalenz-Theorie«, in Bezug auf welche sie sich wie folgt äussern: »Durch seine Theorie der Carboniumvalenz hat Baeyer dem bis dahin unbestimmten Gedanken eine klare, scharf umrissene Gestalt verliehen.« Dieser Ansicht können wir leider nicht zustimmen. Der Gedanke, welcher dieser Theorie zu Grunde liegt, ist, wie es uns scheint, durchaus noch nicht klaggestellt: trotzdem wir die Baeyer'schen Abhandlungen einem sorgfältigen Studium unterzogen haben, müssen wir gestehen, dass es uns völlig unklar geblieben ist, wie sich z. B. die Gruppe $C \sim O$ von der Gruppe $C=O$ unterscheiden soll.

Bei ihrer Vertheidigung der Lactonformel für die Salze der in Rede stehenden Phtaleine haben R. Meyer und Spengler die Thatsache speciell betont, dass es — trotz mannigfach variirter Versuche unter verschiedenen Bedingungen — weder ihnen, noch anderen Autoren gelungen ist, chinoide Carbonsäureester zu erhalten. In allen Fällen traten als einzige Producte die farblosen Monoalkyl- und Dialkyl Ester von zweifellos lactonartiger Structur auf. Es schien demnach, als ob gefärbte Ester, in welchen — ähnlich wie bei den von Nietzki aus dem Fluorescein erhaltenen Derivaten — die Alkylradicale mit der Carboxylgruppe verbunden sind, überhaupt nicht darstellbar wären. Eine Tautomerie, wie sie sich zweifellos in dem eben erwähnten Fall geltend macht, scheint nach der Auffassung von R. Meyer und Spengler hier gänzlich ausgeschlossen zu sein; sie schreiben: »Die Vertreter der Chinontheorie stützen sich auf die Analogie zwischen Phenolphtalein und Fluorescein. Wir sind dagegen der Meinung, dass es innerhalb einer Gruppe organischer Verbindungen kaum zwei verschiedenere Körper giebt als Phenolphtalein und Fluorescein. Ersteres, in freiem Zustande farblos, in den Alkalisalzen intensiv roth, lässt nirgends ein tautomeres Verhalten erkennen; die direct aus den Alkalisalzen zu erhaltenden Alkyl- und Acyl-Derivate

sind ausnahmslos lactoïd. Fluoresceïn dagegen ist in freiem Zustande und in den Salzen gelbroth, höchst wahrscheinlich in beiden chinoïd. Es ist ausgesprochen tautomer und liefert bald gefärbte Chinon-, bald farblose Lacton-Derivate Offenbar ist ein viel grösseres Bedürfniss vorhanden, das so ganz abweichende Verhalten von Phenolphthaleïn und Fluoresceïn in ihren Formeln zum Ausdruck zu bringen, als auf einer Aehnlichkeit der Formulirung zu bestehen, welche in den Thatsachen nicht begründet ist.

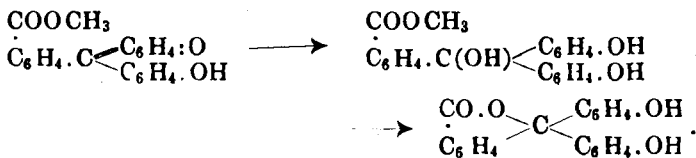
Wenn es nun doch noch gelang, die bis dahin vergeblich gesuchten gefärbten, tautomeren Ester darzustellen, so wäre damit der hier angenommene Unterschied zwischen den Resorcinphthaleïnen einerseits, den Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïnen andererseits beseitigt, und es bliebe kein beweiskräftiges Argument mehr für die Hypothese übrig, dass die Structur der zugehörigen Salze bei diesen beiden Kategorien von Phtaleïnen eine verschiedene sei. Wir haben deshalb einen neuen Versuch unternommen, diese gefärbten Salze zu erhalten, und zwar schliesslich mit Erfolg. Die Unterschiede zwischen dem Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïn einerseits, dem Fluoresceïn andererseits sind demnach lediglich gradueller Art: bei allen dreien zeigt sich die Erscheinung der Tautomerie; während aber die vorherrschende Atomgruppierung bei den beiden erstgenannten Phtaleïnen die Lactonform ist, erscheint das Fluoresceïn mit Vorliebe chinoïd. Die Ursache der Färbung ist bei allen dreien die gleiche.

Die Untersuchung ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen; da sie jedoch bis auf weiteres nicht fortgeführt werden kann, halten wir es für wünschenswerth, schon jetzt die gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

Bei der Durchführung unseres Arbeitsplanes liessen wir uns von der Thatsache leiten, die schon R. Meyer und Spengler angedeutet haben, dass nämlich eine alkalische Lösung der Alkylierung der Phenolhydroxylgruppe, eine neutrale oder saure Lösung dagegen der Alkylierung des Carboxylhydroxyls günstig ist. Trotzdem diese Autoren diese Thatsache bereits richtig erkannt hatten, arbeiteten sie merkwürdigerweise in Lösungen, die im wesentlichen alkalisch waren; denn der Mindestbetrag an Alkali, den sie anwendeten, entsprach 2 Aequivalenten, während doch Green und Perkin schon nachgewiesen haben, dass die Phtaleïne (d. h. die ihnen entsprechenden Carbinol-carbonsäuren) monobasische Säuren sind, und dass selbst die neutralen (Monokalium-) Salze sich beim Erhitzen unter Bildung des Lactons und freien Alkalis zersetzen.

Ein weiterer Umstand, der die Bedingungen, unter welchen R. Meyer und Spengler arbeiteten, als ungeeignet erscheinen lässt,

ist die starke Tendenz zur Bildung eines Lactonringes zwischen der Carboxylgruppe und dem Methan-Kohlenstoffatom. Selbst wenn sich ein Carboxylester gebildet hatte, musste er unter diesen Bedingungen (Gegenwart von Wasser, hohe Temperatur) in den Carbinol-carboxylester umgewandelt werden und alsbald unter Abspaltung von Alkohol in das Lacton übergehen:



Unsere Versuche haben in der That gezeigt, dass die chinoiden Carboxylester äusserst wenig stabile Körper sind, die nicht nur durch sehr verdünnte Alkalien, sondern auch schon von Wasser allein verseift werden.

Phenolphtalein.

Bei unseren ersten Versuchen erhitzen wir eine alkoholische Lösung des Phtaleins unter Zusatz von Schwefelsäure oder unter Einleiten eines Stromes Chlorwasserstoffgas. In beiden Fällen erhielten wir eine orangerothe Flüssigkeit, die beim Eingiessen in Wasser einen rosenrothen Niederschlag lieferte. blieb das Gemisch einige Zeit stehen, so verblasste die Farbe allmählich, und schliesslich wurde der Niederschlag weiss. Hier lag mithin ein bestimmter Hinweis darauf vor, dass sich ein gefärbter Ester gebildet hatte, aber die Alkylierung war eine sehr unvollständige geblieben. Bessere Resultate wurden bei Anwendung von Dimethylsulfat erzielt. Als wir Phenolphtalein mit 2 Theilen Dimethylsulfat 1–2 Minuten kochten, ging alles in Lösung, und es bildete sich eine klare, dunkelrothe Flüssigkeit, die zweifellos den chinoiden Methylester in Form seines Sulfats oder Methylsulfats enthielt. Wurde ein Tropfen der Flüssigkeit mit Chloroform verdünnt und auf Filtrirpapier gebracht, so entstand ein rother Fleck, der seine Färbung unter dem Einfluss von Ammoniakdämpfen in orange umänderte. Dieser von dem freien Ester herrührende orangefarbene Fleck färbte sich seinerseits in Berührung mit Salzsäure wieder roth.

Obwohl jedoch alle Anzeichen dafür sprachen, dass in diesem Fall die Esterification eine vollständige war, blieben leider alle Versuche, den Ester in reinem Zustande aus dem vorliegenden Gemisch zu isoliren, erfolglos: es gelang nicht, Bedingungen aufzufinden, die eine Entfernung des überschüssigen Dimethylsulfats ohne gleichzeitige Verseifung des Esters ermöglichten. Wurde das Product in eine

kalte, concentrirte Lösung von Natriumacetat eingegossen, so schied sich eine tief orangerothe, klebrige Masse aus, die im Exsiccator ihre Farbe behielt, sich aber an der Luft entfärbte. Dieser Rohester enthielt anscheinend noch Dimethylsulfat, das die Krystallisation verhinderte, sich aber nicht wegschaffen liess. Besser wurden die Resultate erst später, nachdem es gelungen war, den chinoïden Methylester des Hydrochinonphtaleïns darzustellen. Wie weiter unten noch zu zeigen sein wird, lässt sich dieser Ester auf dem Wege bereiten, dass man durch die methylalkoholische Lösung des Phtaleïns Chlorwasserstoffgas leitet. Als das gleiche Verfahren auf das Phenolphtaleïn übertragen wurde, konnte anfangs nur ein partiell verestertes Product gewonnen werden; schliesslich aber gelang es, die Veresterung dadurch zu einer vollständigen zu machen, indem wir stärker wasserentziehende Mittel anwendeten, z. B. Zusatz von Zink- oder Aluminium-Chlorid. So wurde beispielsweise Phenolphtaleïn in siedendem Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit heiss mit Chlorzink gesättigt und ein Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nachdem das Gemisch über Nacht stehen geblieben war, wurde die dunkelrothe, alkoholische Lösung in dünnem Strahl in eine grosse Menge eiskaltes schwachangesäuertes Wasser eingegossen. Hierbei schied sich ein glänzend scharlachrother, voluminöser Niederschlag aus, der schnell abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Der so gewonnene Ester erwies sich als sehr zersetzlich, denn er entfärbte sich vollständig, wenn er 12 Stunden mit Wasser oder auch nur wenige Minuten mit Alkohol in Berührung blieb. Selbst im Vacuumexsiccator wird während des Trocknens bereits die Hälfte des Esters verseift, wobei die Farbe des Productes von dunkelroth nach rosenroth umschlägt. Aus diesem Grunde war es geboten, den Niederschlag so rasch als möglich durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier zu trocknen und dann unverzüglich die Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode vorzunehmen. Das in der Substanz noch vorhandene Wasser wurde im Rest der Probe ermittelt.

Das Resultat der Methoxylbestimmung war nach diesem Verfahren — auf die trockne Substanz umgerechnet — folgendes:

$C_{19}H_{13}O_2(COOCH_3)$. Ber. CH_3 4.51. Gef. CH_3 4.09.

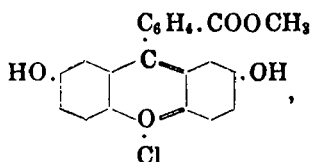
Berücksichtigt man die ausserordentlich grosse Tendenz des Präparates zur Selbstverseifung, so stimmt das erzielte Resultat genügend mit der Annahme überein, dass in dem analysirten Product der chinoïde Methylester,



vorlag. Dass sich kein Lactonester gebildet hatte, geht daraus hervor, dass die Verbindung in wässrigem Natriumcarbonat sich klar auflöste mit der bekannten Rothfärbung und auf Zusatz von Säuren schied sich farbloses Phenolphthaleïn aus.

Hydrochinonphtaleïn.

Die Bildung des chinoïden Hydrochinonphtaleïnmethylesters vollzieht sich leichter als diejenige des entsprechenden Phenolphthaleïnderivates, auch ist das Product beständiger und stärker basisch. Die Methylierung geht ohne Schwierigkeit vor sich, wenn man das Phtaleïn mit Dimethylsulfat erhitzt, aber auch hier konnte — wie beim Phenolphthaleïn — das Product aus dem Reaktionsgemisch nicht isolirt werden. Völlig erfolgreich war dagegen der Versuch, die Veresterung auf dem Wege zu erreichen, dass durch die Lösung des Hydrochinonphtaleïns in 5 Theilen Methylalkohol während einer halben Stunde ein Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas hindurchgeleitet wurde. Als hiernach das Gemisch über Nacht stehen blieb, schied sich eine dunkelrothe Krystallmasse ab, die filtrirt und mit alkoholhaltigem Aether (behufs Entfernung von unverändertem Hydrochinonphtaleïn und dessen Chlorhydrat) ausgewaschen wurde. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz zeigte, dass das Chlorid des chinoïden Methylesters,



vorlag.

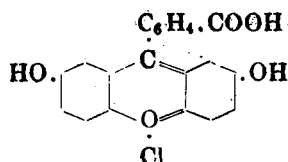
$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. CH_3 3.92, Cl 9.29.
Gef. » 3.81, 4.04, » 9.04, 9.66, 9.35.

Das Salz bildet kleine, rothe Krystalle, die in Aether unlöslich, in Wasser aber etwas löslich sind, wobei man eine röthlich orange-farbene Flüssigkeit erhält. In trockenem Zustande ist das Chlorid stabil, beim Kochen mit Wasser wird es dagegen langsam verseift. Wässrige Alkalien nehmen es leicht auf unter Bildung der bekannten violetten Lösung der Hydrochinonphtaleïnsalze, aus welcher durch Zufügen einer Säure das Phtaleïn selbst gefällt werden konnte. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorid bei 215–220° unter Entwicklung von Methylchlorid und Salzsäure, während Hydrochinonphtaleïn im Rückstande hinterbleibt.

Zum Vergleich mit dem chinoïden Methylesterchlorid haben wir auch das salzsaure Salz des Hydrochinonphtaleïns selbst

dargestellt. Es bildet sich leicht, wenn man einen Strom von Chlorwasserstoffgas durch eine warme Lösung von Hydrochinonphtalein in Eisessig leitet. Beim Abkühlen fällt das Product alsbald in glitzernen, rothen Krystallen aus, die im Aeusseren manche Aehnlichkeit mit dem Methylesterchlorid aufweisen.

Die Verbindung, welche wahrscheinlich die Formel



besitzt, gab folgende Analysenzahlen:

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 9.66. Gef. Cl 10.00.

Das hiernach vorliegende chinoide Chlorid der freien Säure unterscheidet sich charakteristisch von dem analogen Salz des Esters dadurch, dass es in Berührung mit Wasser, Alkohol, oder alkoholhaltigem Aether augenblicklich entfärbt und zerlegt wird.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, den freien, chinoïden Methylester des Hydrochinonphtaleins in reinem Zustande zu erhalten. Fügt man Natrium-Bicarbonat oder -Acetat zu einer eiskalten, wässrigen Lösung seines Chlorids hinzu, so scheidet sich ein dunkel chocoladenbrauner Niederschlag aus, der zwar wahrscheinlich den freien Ester darstellt, aber so unbeständig ist, dass er bereits vor dem Abfiltriren und Trocknen schon sehr beträchtliche Verseifung erleidet.

Bei Methoxylbestimmungen nach Zeisel, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, ergaben sich die folgenden Zahlen:

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COOCH}_3)$. Ber. CH_3 4.33. Gef. CH_3 2.23, 2.07, 2.7.

Beim Lösen des Productes in Alkohol entetand eine tief grüne Flüssigkeit, deren Färbung nach kurzem Stehen in Roth überging. Beim Behandeln mit Salzsäure bildete sich das Chlorid zurück.

Leeds, Universität.