

SUMMARY

Continuing our earlier work on the action of fungi of the genus *Gibberella* on steroids we have shown that *G. saubinetti* (MONT.) SACC. has the ability of hydroxylating steroids in the 6β - or the 15α -position. On the other hand, the steroid transforming properties of *G. baccata* (WALLR.) SACC. seem to be limited to 15α -hydroxylation. Some interesting substrate specificity has been observed in this connection. 15α -Hydroxy- A^4 -androstene-3,17-dione has been obtained for the first time in the course of these experiments.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Pharmazeutische Abteilung

138. Tieffarbige Fluorencinone

von G. Schwarzenbach und P. Waldvogel

(20. IV. 60)

A. Überblick

Im Jahre 1954 konnten tschechische Chemiker¹⁾ erstmals das früher²⁾ nie sauber erhaltene Brenzcatechinsulfonphthalein (I) in analysenreiner Form gewinnen, und sie³⁾ führten dasselbe als ausgezeichneten Metallindikator in die Analytik⁴⁾ ein.

Beim einfachen Phenolsulfonphthalein kann man die beiden chromophoren Hydroxylgruppen leicht durch Aminogruppen $-NR_2$ ($R = H$, Alkyl oder Aryl) ersetzen, wenn man den Indikator in der Lösung des wasserfreien Amins NHR_2 erwärmt⁵⁾. Es wurde nun versucht, die analoge Substitution auch beim Brenzcatechinsulfonphthalein durchzuführen, die von I zum Aminophenolsulfonphthalein II führen sollte, welches beim Anlagern von Metallionen diesen neben Sauerstoff auch N-Atome darbietet und deshalb gegenüber I andere Koordinationscharakteristiken, also andere Indikatoreigenschaften haben sollte.

Der Umsatz von I mit Aminen nimmt aber einen andern, überraschenden Verlauf, was sich sofort aus den auftretenden Farberscheinungen ergibt: Erhitzt man I z. B. mit Äthylamin in einer evakuierten Ampulle, so entsteht aus der anfänglich tief dunkelvioletten Lösung im Verlauf einiger Stunden eine praktisch farblose Flüssigkeit, welche beim Luftzutritt augenblicklich tiefgrün wird. Dieser grüne Farbstoff ist offensichtlich nicht das gesuchte Aminophenolsulfonphthalein II, da er mit Metallionen kaum Komplexe bildet und auch beim Verändern des pH-Wertes innerhalb der Grenzen 3 und 14 keinen Farbwechsel zeigt, dafür aber mit Dithionit in einer Sofort-

¹⁾ Z. VODAK & O. LEMINGER, Coll. czech. chem. Comm. 19, 925 (1954); DRP 1061328.

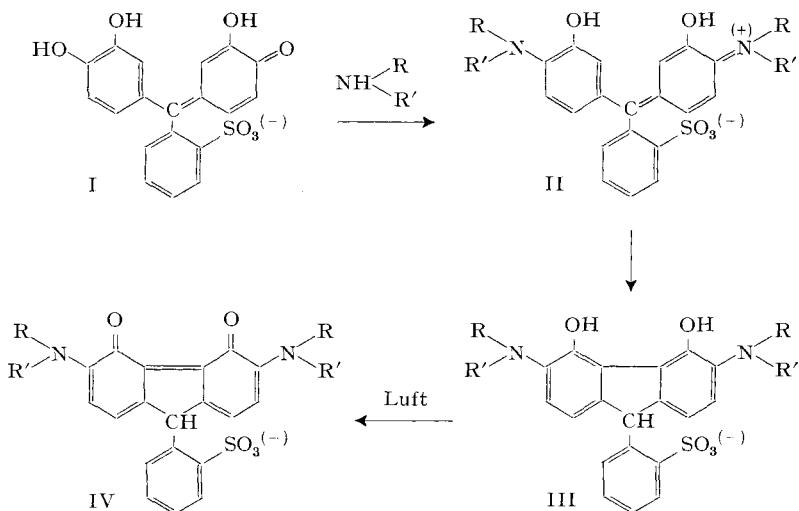
²⁾ C. B. WOOD, J. Amer. chem. Soc. 52, 3463 (1930).

³⁾ M. MALAT, V. SUK & O. RYBA, Coll. czech. chem. Comm. 19, 258, 679 (1954); M. MALAT, V. SUK & A. JENICKOVA, *ibid.* 19, 1157 (1954); 20, 158 (1955); O. RYBA, J. CIFKA, M. MALAT & V. SUK, *ibid.* 21, 349 (1956).

⁴⁾ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Enke, Stuttgart 1957.

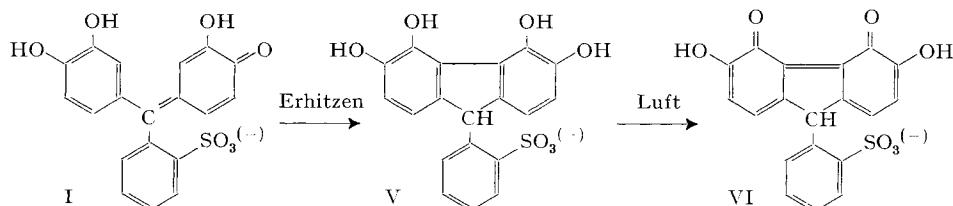
⁵⁾ G. SCHWARZENBACH & G. OTT, Helv. 20, 498, 627 (1937).

reaktion zu einem farblosen Leukokörper reduziert werden kann. Wir werden hier zeigen, dass beim Umsatz von I mit Aminen, wahrscheinlich über II, das Fluorenderivat III entsteht, welches bei Luftpzutritt zum entsprechenden tieffarbigen Chinon IV oxydiert wird, dem ersten bekannt werdenden Vertreter der Fluorencinone.

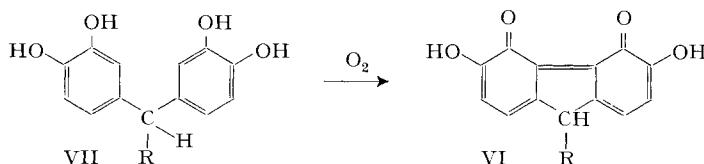


Merkwürdige grüne Farbstoffe sind aus I schon von den tschechischen Chemikern als Nebenprodukte erhalten und Brenzcatechingrün genannt worden. So geben VODAK & LEMINGER in der bereits zitierten Arbeit¹⁾ an, dass das aus Eisessig umkristallisierte I, welches noch Essigsäure im Kristallverband enthält, beim Erhitzen auf 110–115° in eine andere Verbindung übergehe, die sich in schwach alkalisch gemachtem Wasser mit grüner Farbe löste und beim Ansäuern einen Farbumschlag nach Gelb zeigte. Die Autoren, die das Produkt offenbar nie in reiner Form in Händen hatten, vermuteten auf Grund einer Elementaranalyse, dass es sich um das Monoacetyl derivat von I handeln würde. Das war aber zum vornherein unwahrscheinlich, da das von uns hergestellte, farblose Tetraacetyl derivat von I in alkalischer Lösung rasch hydrolysiert wird und sich innerhalb weniger Minuten in das bei hohen pH-Werten tiefblaue Salz von I zurückverwandelt. Andererseits fanden wir, dass das Brenzcatechingrün von VODAK & LEMINGER auch bei Abwesenheit von Kristalleisessig entsteht – es ist lediglich etwas Feuchtigkeit notwendig –, und dass es sich, was seinen Auffindern entgangen ist, mit Dithionit augenblicklich zu einem farblosen Leukokörper reduzieren lässt, währenddem es sich bei der Reduktion von I, wie es bei der Überführung eines Triphenylcarbinol-farbstoffes in das entsprechende Triphenylmethan immer ist, um eine langsame Reaktion handelt. Erhitzt man etwas feuchtes Brenzcatechinsulfonphthalein I – die ganz trockene Verbindung reagiert nicht – in einer evakuierten Ampulle und löst das Reaktionsprodukt unter Luftpzutritt, so entsteht eine lediglich durch Nebenprodukte schwach braungelb gefärbte Lösung, deren Farbe erst bei Luftpzutritt grün wird. Wie wir hier zeigen werden, tritt beim Erhitzen von I eine Isomerisierung zu V ein, welche dem Übergang II → III analog ist, und das Dioxyfluorenylhydrochinon V oxydiert sich dann mit Luft wie-

derum zum einen Fluorencinon VI, welches offensichtlich mit dem Brenzcatechingrün von VODAK & LEMINGER identisch ist:



Wir haben schliesslich noch eine dritte Bildungsweise der Fluorencinone aufgefunden: Das Brenzcatechingrün entsteht auch aus dem Leukoproduct von I, dem sog. Brenzcatechinsulfophtalin VII $R = (O)-C_6H_4SO_3^{(-)}$ welches in alkalischer Lösung mit Sauerstoff keineswegs zum Sulfonphthalein I zurückoxydiert wird, sondern die deprotonierte (versalzte) Form des Dioxyfluorencinons VI liefert:



In den Strukturformeln der letzten Zeile ist anstelle des o-Sulfophenylrestes einfach R gesetzt worden, weil sich die Reaktion auch mit andern Tetrahydroxydiphenylmethan-Derivaten ausführen lässt. Bedingung für das Eintreten der Reaktion ist aber, dass sich die vier Hydroxylgruppen in der angegebenen Anordnung befinden, dass sich also der Leukokörper VII vom Brenzcatechin ableitet. Jede andere Anordnung der Hydroxylgruppen führt bei der Oxydation zum entsprechenden Triphenylmethanfarbstoff und nicht zum Fluorenderivat.

B. Strukturbeweise

Die aus dem Brenzcatechinsulfonphthalein erhaltenen neuen grünen Verbindungen sind gegen Wärme, Säuren, Basen und Sauerstoff wenig beständig. Wie es bei Farbstoffen häufig der Fall ist, war es auch nicht leicht, sie zur Kristallisation zu bringen. Die tiefe Farbe erschwert natürlich die Erkennung der Kristallinität und Einheitlichkeit. Weiter handelt es sich um Farbsalze von im allgemeinen sehr grosser Wasserlöslichkeit.

Die Abtrennung von bei der Herstellung entstehenden, braunen Nebenprodukten gelang aber schliesslich durch eine geeignete Technik mit Adsorptionschromatogrammen. Das Vorliegen einer einzigen grünen Zone bestimmter Wanderungsgeschwindigkeit erwies sich dabei auch als bestes Kriterium der Einheitlichkeit. Später konnten mehrere der Verbindungen auch kristallin erhalten werden, und deren Analyse lieferte eine eindeutige Aussage über die Atomverhältnisse von C, N und S, während der Sauerstoffgehalt wegen der Hygroskopizität der Verbindungen und wegen Lösungsmittelleinschlüssen weniger sicher zu ermitteln war.

Sowohl die erhaltenen Amino- als auch die Hydroxyfluorencinone sind im ganzen pH-Gebiet Anionen, da auf dem Phenylkern in 9-Stellung eine Sulfogruppe sitzt.

Nach der Herstellung der Aminoderivate aus I mit Aminen fungierte das Ammoniumion des verwendeten Amins als Gegenion, und es war zur Erkennung der Struktur wichtig, dieses nicht zum Farbstoff-Ion gehörende Kation durch Alkali zu ersetzen, was entweder mit einem Kationentauscher oder durch Aussalzprozesse zu bewerkstelligen war.

Nun folgt die Zusammenstellung der Gründe, die dazu führten, die neuen grünen Farbstoffe als Fluorencinone zu formulieren, von denen man bis heute noch keinen Vertreter kannte⁶⁾, und die Reaktionen I → III; I → V und VII → VI anzunehmen, für die es ebenfalls kaum eine Analogie gibt.

1. Zusammensetzung. Der durch Umsatz von I mit Äthylamin nach der Oxydation erhaltene Farbstoff weist die Atomverhältnisse S : N = 1 : 3 und S : C = 1 : 25 auf. Es sind also drei Aminstickstoffe eingetreten, von denen einer als Ammoniumion $C_2H_5NH_3^{(+)}$ vorliegt, da diese Gruppe durch Na^+ ersetzt werden kann. Der niedrigste ermittelte Sauerstoffgehalt (durch Differenz berechnet) führt zu dem Atomverhältnis S : O = 1 : 5,5, was vermuten liess, dass das richtige Verhältnis 1 : 5 sein würde, obwohl 1 : 6 nicht ganz auszuschliessen war.

Das stickstofffreie, durch Erhitzen von I und nachträgliche Oxydation erhaltene Brenzcatechingrün konnte nach dem Chromatographieren ebenfalls kristallin erhalten werden, erwies sich aber als besonders empfindlich und hygroskopisch. Die verblüffende Ähnlichkeit seines Spektrums in alkalischer Lösung mit demjenigen des Aminoderivates (s. Fig. 1 und 4), sowie das gleichartige Verhalten beider Verbindungen gegenüber Reduktionsmitteln waren starke Hinweise auf eine analoge Struktur. Die Analyse zeigte, dass Brenzcatechingrün dasselbe Atomverhältnis S : C aufweist wie das Ausgangsmaterial I und dass der kristallisierte Farbstoff ein Dinatriumsalz war. Der Sauerstoffgehalt der Verbindung war hingegen recht unsicher.

2. Molekulargewicht. Dessen Ermittlung machte Schwierigkeiten (s. exp. Teil), gelang aber dann schliesslich beim Äthylaminderivat mit der Methode der isothermen Destillation. Es zeigte sich, dass die Molekulargrösse der grünen Farbstoffe von denjenigen des Ausgangsmaterials I nicht wesentlich abweicht, dass also bei der Bildung weder eine Kondensation zu Dimeren oder Polymeren noch eine Spaltung in kleinere Bruchstücke eingetreten sein kann.

3. pH-Umschläge und Anzahl der Hydroxylgruppen. Die mit Aminen erhaltenen grünen Farbstoffe weisen im gesamten Gebiet von pH 3–14 dasselbe Absorptionspektrum auf. Erst mit starker Säure erfolgt ein Farbwechsel nach Rot (bei pH 1–3). Daraus konnte gefolgert werden, dass die nicht zur Sulfogruppe gehörenden 2 oder 3 Sauerstoffatome der Molekel keine Hydroxylgruppen sein können, denn es müsste sich dabei um phenolische OH handeln, deren Versalzung mit Alkali zu einer Änderung des Absorptionsverhaltens führen würde.

Das stickstofffreie Brenzcatechingrün zeigt hingegen einen Farbwechsel bei $pH \approx 5$ und einen weiteren, weniger gut sichtbaren bei $pH \approx 8$, was auf die Anwesenheit von zwei phenolischen OH schliessen liess.

⁶⁾ In der Literatur ist nur eine alte Angabe zu finden⁷⁾ über die angebliche Bildung eines nicht näher bezeichneten, gelben Fluorencinons, neben Fluorenon, durch Oxydation von Fluoren. Diese Beobachtung konnte später nicht bestätigt werden⁸⁾.

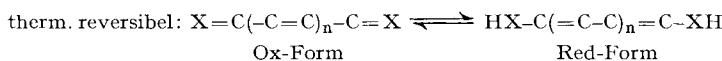
⁷⁾ M. P. BARBIER, Ann. Chim. Physique [5] 7, 500 (1876).

⁸⁾ R. FITTIG & F. GEBHARD, Liebigs Ann. Chem. 193, 142 (1878).

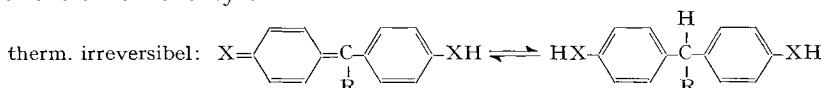
Bei den nicht als Hydroxylgruppen vorliegenden Sauerstoffatomen wurde anfänglich an Äthersauerstoff gedacht. Wie unter 4 gezeigt werden wird, muss es sich aber um Carbonylgruppen handeln. Chinone sollten im IR.-Spektrum zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} Banden aufweisen. Eine solche ist bei den grünen Aminderivaten bei 1620 cm^{-1} in der Tat vorhanden. Beim N-freien Brenzcatechingrün, als Trinatriumsalz untersucht, existiert dort lediglich eine Schulter. Dazu ist zu sagen, dass bei substituierten Chinonen, insbesondere bei Hydroxychinonen und in verstärktem Masse bei deren Salzen, die Carbonylschwingungen stark nach längeren Wellen rücken⁹⁾, so dass deren Lage schwer vorauszusagen ist.

4. Reversible Reduzierbarkeit. Das auffallendste Merkmal der neuen Farbstoffe ist die Reaktion mit Reduktionsmitteln. Beim Zugeben von Dithionit, aber auch mit viel schwächer reduzierenden Reagenzien, tritt sofort Entfärbung ein, und Sauerstoff, Ferricyanid und andere Oxydationsmittel vermögen den Leukokörper wieder zu oxydieren. Die Beobachtung ist dabei wesentlich, dass sowohl die Reduktion als auch die Rückoxydation mit keinerlei Zeiteffekten verbunden, dass es also offensichtlich Momentanreaktionen sind. Dass es sich um thermodynamisch reversible Redoxsysteme handelt, geht auch daraus hervor, dass die Farbstoffe im Gemisch mit ihren Leukokörpern einer Elektrode innerhalb kurzer Zeit ein bestimmtes Potential aufzudrücken vermögen. Dieses Redoxpotential ist erstaunlich hoch und liegt in der Gegend von demjenigen von Benzochinon \rightleftharpoons Hydrochinon.

Organische Verbindungen, die reversible Redoxsysteme zu bilden vermögen, haben aber charakteristische Strukturmerkmale: Zwei Atome, die nicht C sein können (in den nachstehenden Formeln mit X bezeichnet), O und O, N und N oder O und N müssen über eine Kette konjugierter Doppelbindungen, bestehend aus einer geraden Anzahl von C-Atomen, miteinander verknüpft sein:



Für X kommt also nur O oder N, nicht aber C in Frage, offenbar weil das Proton an Kohlenstoff zu wenig acid ist und seine Entfernung bei der Oxydation Zeit benötigt. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe bilden mit ihren Reduktionsprodukten z. B. nie reversible Redoxsysteme:

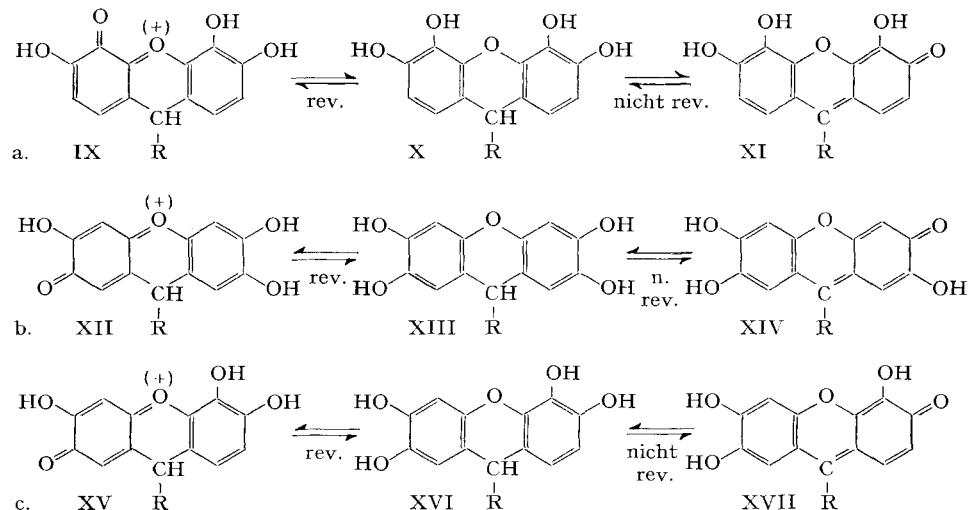


Ausgehend von einem Farbstoff der Konstitution I kann man sich zwei Möglichkeiten denken, durch die ein reversibler Redoxtyp zustande käme. In beiden Fällen muss man die beiden Brenzatechinkerne nochmals miteinander verknüpfen, was natürlich aus räumlichen Gründen nur in o-Stellung zum Zentral-C-Atom geschehen kann. Die eine Möglichkeit A besteht in der Verknüpfung über Sauerstoff zu einem Xanthenderivat und die andere Möglichkeit B in der direkten Verknüpfung zu einem Fluorenderivat. Für beide Möglichkeiten kann man sich je drei Isomere a, b

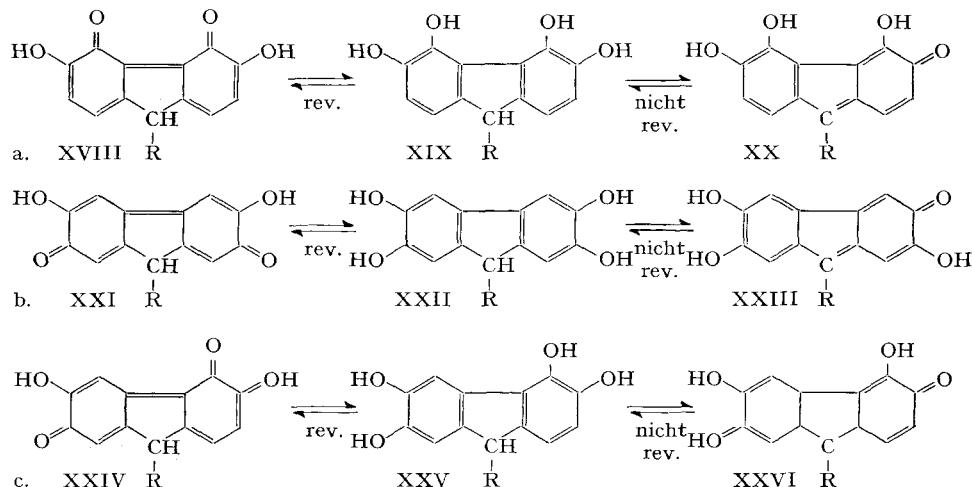
⁹⁾ W. FLAIG & J. CHR. SALFELD, Liebigs Ann. Chem. 626, 215 (1959); s. auch A. R. TODD & Mitarbeiter, J. chem. Soc. 1951, 2633; 1954, 1280; D. HADZI & N. SHEPPARD, J. Amer. chem. Soc. 73, 5460 (1951).

und c entstanden denken. Eine Verknüpfung über Stickstoff muss man nicht berücksichtigen, da man ja auch ohne Amin zu einem reversiblen reduzierbaren Farbstoff (Brenzcatechingrün) kommen kann.

A. Xanthentypen

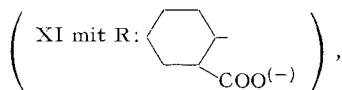


B. Fluorentypen

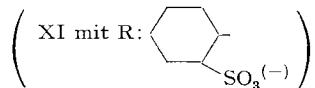


Die Ox-Formen der Xanthentypen IX, XII und XV sind etwas ungewohnt, weil sie einen Oxoniumsauerstoff enthalten, der dieselbe Rolle zu übernehmen hätte wie der Stickstoff in Acridin-, Oxazin- und Thiazinsfarbstoffen. Die Red.-Formen X, XIII und XIV sind aber leicht darstellbare Verbindungen. Man kann sie z. B. aus den Aurinfarbstoffen XI, XIV und XVII durch eine (nicht reversibel verlaufende) Reduk-

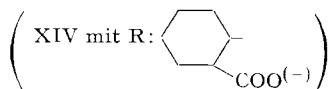
tion gewinnen. Aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid, bzw. o-Sulfobenzoësäure-anhydrid haben wir das bereits bekannte Pyrogallolphtalein:



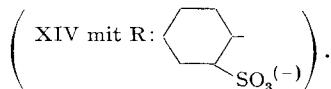
(Lactonring geschlossen, oder offen) bzw. Pyrogallosulfonphtalein:



hergestellt und diese Verbindungen mit Zinkstaub reduziert. Dabei bilden sich farblose Verbindungen der Struktur X, und es zeigte sich, dass diese nicht zu IX oxydierbar sind, sondern das Oxydationsmittel in langsam verlaufender Reaktion (Irreversibilität) den Aurinfarbstoff XI zurückliefern. Analogerweise wurden zwei Farbstoffe der Konstitution XIV dargestellt, nämlich durch Kondensation von Hydroxyhydrochinon mit Phtalsäureanhydrid das Hydroxyhydrochinonphtalein:



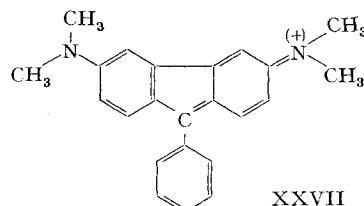
und mit o-Sulfobenzoësäureanhydrid das Hydroxyhydrochinonsulfonphtalein:



Beide Farbstoffe wurden zu dem entsprechenden Leukokörper der Konstitution XIII reduziert, und es zeigte sich, dass sich auch dieser keineswegs reversibel zu einem Farbstoff der Konstitution XII oxydieren lässt, sondern dass in langsamer Reaktion wiederum XIV entsteht. Das lässt vermuten, dass die Redoxpotentiale $\text{IX} \rightleftharpoons \text{X}$ und $\text{XII} \rightleftharpoons \text{XIII}$ sehr hoch und in Wasser wohl nicht zu erreichen sind. Den grünen Farbstoffen kann also nicht die Konstitution IX oder XII zukommen, und aus Analogiegründen kann man auch XV ausschliessen. Die Vorschläge IX, XII und XV sind auch nicht in Übereinstimmung mit der Zahl der unter 3 beschriebenen pH-Farbumschläge der neuen grünen Farbstoffe, aus denen gefolgert wurde, dass das N-freie Brenzcatechingrün nur zwei Hydroxylgruppen enthalten kann. Die mit Aminen erhaltenen Farbstoffe leiten sich vom Brenzcatechingrün offensichtlich durch Ersatz zweier OH durch Aminreste ab. Sie zeigen überhaupt keine auf Dissoziation von Hydroxylgruppen zurückführbaren Farbumschläge mehr und können sich somit nicht von IX, XII oder XV ableiten.

Hingegen erfüllen die Fluorentypen XVIII, XXI und XXIV alle gestellten Bedingungen für die mögliche Struktur der neuen grünen Farbstoffe: Sie enthalten die unter 3 vorausgesagten zwei Carbonylgruppen und zwei phenolische OH, welche durch die Farbumschläge nachweisbar und in den Aminderivaten durch Aminogruppen ersetzt sind; zudem ist es verständlich, dass sie reversibel zu XIX, XXII oder XXV reduzierbar sind.

Man könnte auch an die mit XVIII, XXI und XXIV tautomeren Strukturen XX, XXIII und XXVI denken. Triphenylmethanfarbstoffe von diesem Typ, bei denen zwei Ringe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoff miteinander verknüpft sind, hat BARKER¹⁰⁾ erhalten, nämlich die Verbindung XXVII:



Sie ist bei wesentlich längeren Wellen absorbierend als das Malachitgrün¹¹⁾. Die Verknüpfung der Ringe wirkt also bathochrom, was gut zu der grünen Farbe unserer Verbindungen passen würde, die wesentlich längerwellig absorbieren als das als Ausgangsmaterial dienende Brenzcatechin-Aurin I.

Eine Konstitution XX, XXIII oder XXVI ist hingegen mit zweien unserer Beobachtungen nicht in Übereinstimmung: Diese Formeln enthalten eine Hydroxylgruppe mehr als unter Punkt 3 verlangt, die sich durch einen zusätzlichen Farbumschlag nachweisen lassen müsste. Weiter können die Übergänge XIX \rightleftharpoons XX; XXII \rightleftharpoons XXIII und XXV \rightleftharpoons XXVI keine thermodynamisch reversiblen Redoxsysteme bilden.

5. *Zinkstaubdestillation.* Durch Destillation mit trockenem Zinkstaub liefern unsere grünen Farbstoffe Fluoren und 9-Phenylfluoren. Aus dem Ergebnis dieser drastischen Reaktion darf man keine zu weitgehenden Schlüsse ziehen. Immerhin darf darauf hingewiesen werden, dass bei der Zinkstaubdestillation von Fluoran 9-Phenylxanthen auftritt¹²⁾ und dass Xanthone¹³⁾, z. B. Euxanthon (1,7-Dihydroxy-xanthone) Xanthen liefern, dass also die Sauerstoffbrücke zwischen den beiden Benzolkernen erhalten bleibt. Unser Ergebnis der Zinkstaubdestillation ist also ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei den neuen grünen Farbstoffen nicht um die besprochenen Xanthenformen handeln kann. Zudem ist es unwahrscheinlich, dass sich das Fluorengestüst bilden würde, wenn dieses nicht schon vorgebildet wäre.

6. *Oxydation der Leukoaurine.* Wie eingangs erwähnt, entsteht das Brenzcatechin-grün VI auch beim Einleiten von Luft in die alkalische Lösung des Tetrahydroxy-triphenylmethans VII. Letzteres (sulfonierte im Phenylrest R) wurde durch Kondensation von o-Sulfobenzaldehyd mit Brenzcatechin erhalten. Löst man das farblose Natriumsalz von VII in Wasser und macht alkalisch, so beobachtet man eine begierige kauerstoffaufnahme, sobald der pH-Wert von etwa 10 überschritten wird. Die Strukturen VII und VI unterscheiden sich um vier Oxydationsäquivalente, und wir Sonnten durch potentiometrische Titration von VII bei pH = 13 mit Ferricyanid zeigen, dass wirklich für die Überführung in den grünen Farbstoff vier Val benötigt

¹⁰⁾ A. BARKER & C. C. BARKER, J. chem. Soc. 1953, 2034; 1954, 1307.

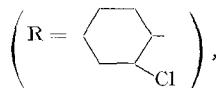
¹¹⁾ D. A. BROWN & M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. 1954, 2134.

¹²⁾ R. MEYER & E. SAUL, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3588 (1892); 38, 450 (1905).

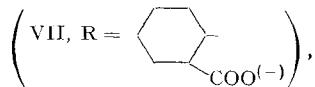
¹³⁾ C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 254, 265 (1889); M. SALZMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1397 (1877); 15, 1675 (1882).

werden (s. Beschreibung S. 1109 und Fig. 11) und das entstandene grüne Reaktionsprodukt nachträglich mit nur zwei Val Dithionit zum farblosen Leukokörper der Formel V reduziert werden kann.

Diese Reaktion erwies sich als besonders geeignet, um abzuklären, was für Strukturcharakteristiken erforderlich sind, um einen grünen, leicht reduzierbaren Farbstoff zu erzeugen. Aus Benzaldehyd und Brenzcatechin wurde das Leukobenzaurin VI mit R = Phenyl erhalten, und auch dieses Produkt liefert in alkalischer Lösung mit Sauerstoff einen grünen reduzierbaren Farbstoff. Weiter wurde aus o-Chlorbenzaldehyd mit Brenzcatechin das Chlorphenylderivat von VII erhalten

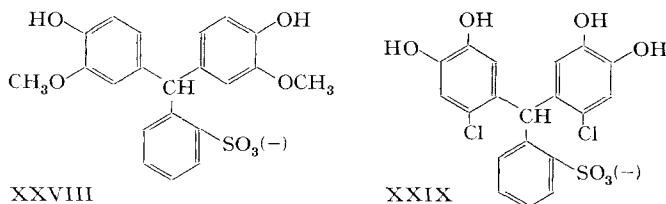


das die Farbreaktion VII → VI ebenfalls liefert. Auch das Brenzcatechinphthalin



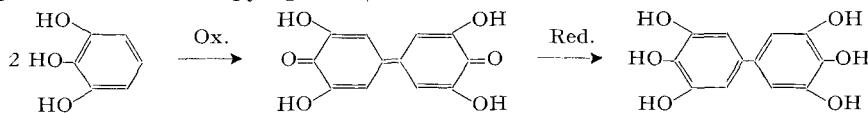
aus Phtalaldehyd erhalten, liefert beim Oxydieren in alkalischer Lösung ein reduzierbares Grün. Aus diesen Befunden darf man den Schluss ziehen, dass der Rest R in den Formeln VII und VI für das Eintreten der Reaktion unwesentlich ist. Der Rest R beeinflusst aber natürlich die Löslichkeit und Beständigkeit der Farbstoffe. Diejenigen unter ihnen, die in o-Stellung zum Zentralkohlenstoff eine Sulfogruppe tragen, scheinen die beständigsten zu sein.

Nicht nur der Rest R wurde variiert, sondern es wurde auch das Brenzcatechin durch andere Phenole ersetzt. Mit Pyrogallol und Hydroxyhydrochinon entstehen die Leukoaurine X und XIII, die wie erwähnt keine reversibel reduzierbaren Oxydationsprodukte liefern. Mit Guajacol wurde über sein Sulfonphthalein das Leukoaurin XXVIII erhalten, das ebenfalls in alkalischer Lösung mit Sauerstoff einfach das Aurin zurückliefert.

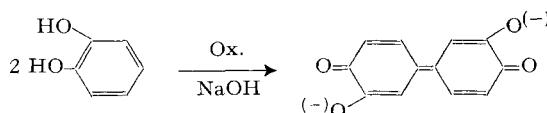


Durch Kondensation von o-Sulfonylbenzaldehyd mit 4-Chlorbrenzcatechin erhielten wir das Leukoaurin XXIX. Dieses lässt sich genau wie das nicht chlorierte Produkt zu einem reversibel reduzierbaren Grün oxydieren. Dieses bemerkenswerte Resultat veranlasst uns, den grünen Farbstoffen die Konstitution von o-Fluorencinonen XVIII zuzuweisen und nicht diejenige eines p-Fluorencinons XXI oder meso-Fluorencinons XXIV, da die Bildung dieser letzteren Fluorencinontypen mit XXIX unmöglich sein dürfte.

Zweifellos ist die Oxydation der Brenzcatechinleukoaurine zu Hydroxyfluorenchinonen verwandt mit der altbekannten Oxydation von Pyrogallol zu substituiertem Diphenochinon und Dipyrogallol¹⁴⁾:

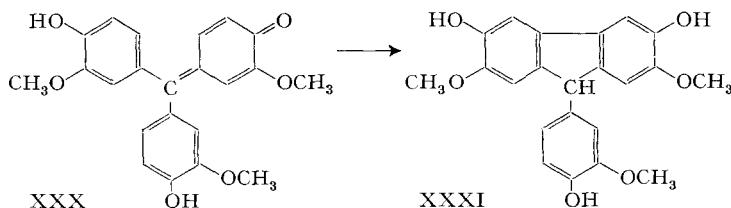


Die Hydroxy- und Methoxydiphenochinone (z. B. Coerulignon) sind zudem sehr tief gefärbte Verbindungen, wie unser Dihydroxyfluorenchinon. Auch Brenzcatechin und 4-Methylbrenzcatechin lassen sich zu Diphenylderivaten oxydieren¹⁵⁾, und in alkalischer Lösung geht die Oxydation bis zum Dioxydiphenochinon weiter:



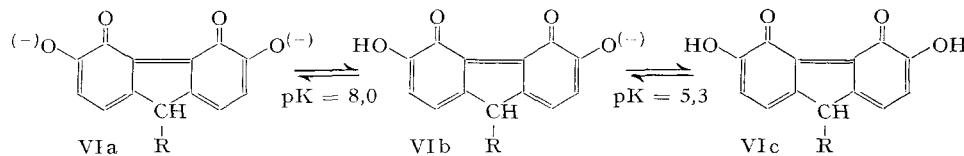
Auch HERRMANN¹⁶⁾ hat 3,4,3',4'-Tetrahydroxydiphenyl als Oxydationsprodukt von Brenzcatechin mit Silberoxyd gefunden, und der Autor weist darauf hin, dass die Verbindung auf dem Papierchromatogramm beim Besprühen mit wässriger Ammoniak eine charakteristische, grüne Färbung ergebe, die vom Salz des Dihydroxydiphenochinons herrühren dürfte.

Der in dieser Arbeit nachgewiesene Übergang eines Triphenylmethanfarbstoffes in ein Fluorenderivat ist aber ohne Parallel, wenn man von einem einzigen Zitat russischen Ursprungs absieht. JOFFEE¹⁷⁾ behauptet, dass das Trimethoxyaurin XXX beim Erhitzen mit Säuren eine irreversible Veränderung erfahre und dabei in XXXI übergehe.



C. Eigenschaften der neuen Farbstoffe

1. Ionisationsstufen und Lichtabsorption. – a) Das Brenzcatechingrün der Struktur VI kann im pH-Gebiet, welches in wässriger Lösung zugänglich ist, in den folgenden drei Ionisationsstufen a, b und c auftreten; R bedeutet dabei den o-Sulfophenylrest:



¹⁴⁾ C. HARRIES, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2954 (1902); F. HENRICH, *ibid.* 71, 2049 (1938).

¹⁵⁾ R. MARJAMA & G. TAKAYAMA, Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 1907 (1920); H. BURTON & H. B. HOPKINS, J. chem. Soc. 1952, 2245.

¹⁶⁾ K. HERMANN, Naturwissenschaften 45, 112 (1958).

¹⁷⁾ I. S. JOFFEE, Zhur. Obshch. Kim. 20, 539 (1950).

Sowohl a als auch b sind grün, ersteres gelblich-grün und letzteres blau-grün, so dass der Farbwechsel bei $\text{pH} \approx 8$ von Auge nur bei genauer Beobachtung bemerkbar ist, während der Übergang zur gelben Form c sofort auffällt. Die Fig. 1 und 2 zeigen das Absorptionsspektrum in Pufferlösungen verschiedenen pH-Wertes. Aus der ersten

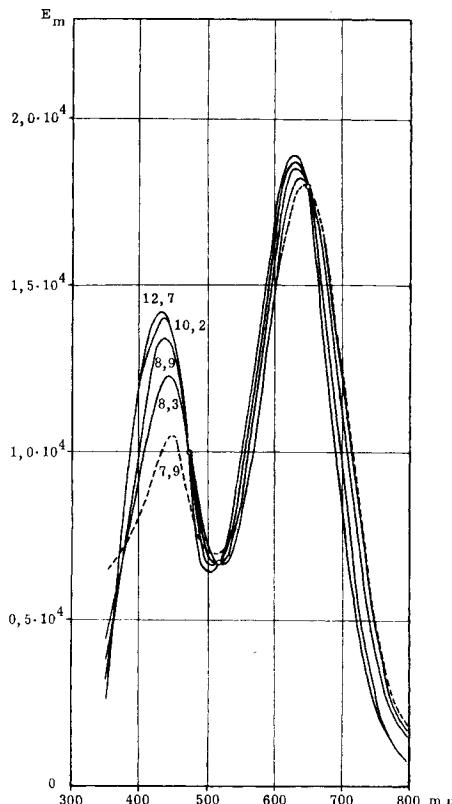


Fig. 1. Lichtabsorption des Farbstoffes VI
($R = o\text{-Sulfophenyl}$) in alkalischen Lösungen

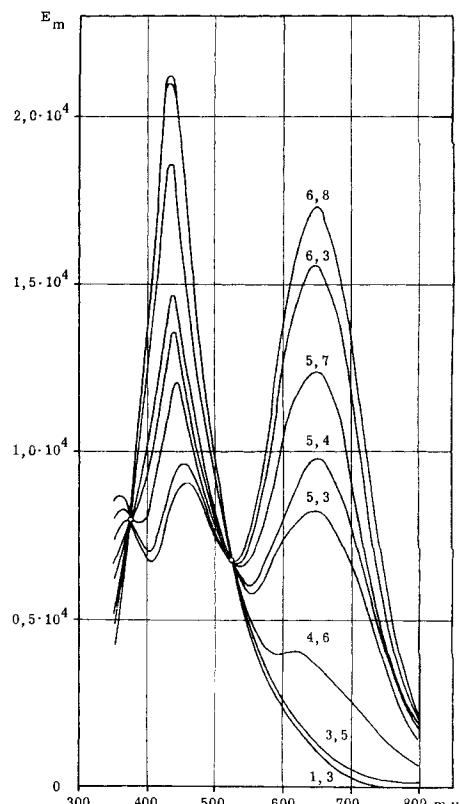


Fig. 2. Lichtabsorption des Farbstoffes VI
($R = o\text{-Sulfophenyl}$) in sauren Lösungen

dieser Abbildungen geht auch der von Auge schlecht sichtbare Übergang a \rightarrow b sehr deutlich hervor. Das in alkalischer Lösung vorliegende dreifach negative Anion a (die dritte negative Ladung röhrt von der Sulfogruppe des Restes R her) zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei $433 \text{ m}\mu$ und $625 \text{ m}\mu$ mit Extinktionen von über 10^4 . Beim Übergang zu b bleibt die längerwellige dieser Banden fast an derselben Stelle stehen ($\lambda = 648 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$), während die kürzerwellige auf etwa 2/3 der früheren Intensität erniedrigt wird ($\lambda = 458 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 0,9 \cdot 10^4$). Die Form c (Fig. 2) absorbiert ganz anders und zeigt nur noch in Blau eine intensive Bande ($\lambda = 433 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$), während diejenige im Rot verschwunden ist. Die oben angegebenen pK-Werte 5,5 und 8,0 zur Charakterisierung der Gleichgewichte zwischen a, b und c sind aus den Extinktionswerten des Farbstoffes in mittleren pH-Gebieten, wo jeweils zwei der drei Formen gleichzeitig in wesentlicher Konzentration auftreten, erhalten worden. Aus der Fig. 3, wo die Extinktion für die beiden Wellenlängen $430 \text{ m}\mu$ und

650 m μ als Funktion vom pH-Wert aufgetragen wurde, kann man die Übergänge c \rightarrow b bei pH = 5,3 und b \rightarrow a bei pH = 8,0 deutlich beobachten.

In konz. Schwefelsäure, wo sicher auch die Carbonylsauerstoffe teilweise protoniert werden, löst sich das Brenzcatechingrün mit olivgrüner Farbe.

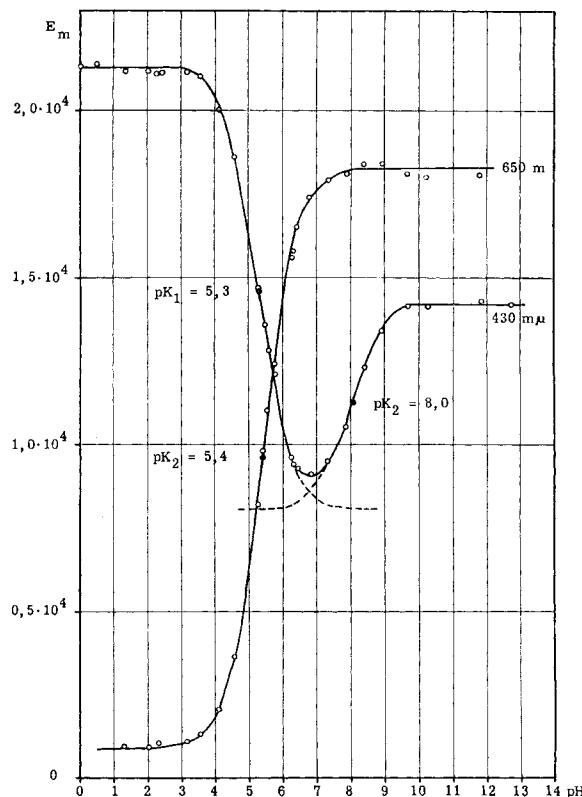
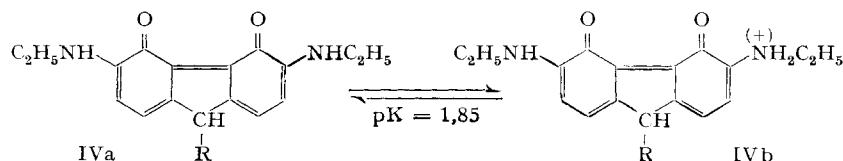


Fig. 3. Farbumschläge bei pH 5,3 und 8

b) Von den Aminderivaten ist das Bis-äthylamino-fluorenchinon der Struktur IV besonders eingehend untersucht worden. Bei diesem kommen im pH-Gebiet von 0–14 nur zwei Formen vor, nämlich a und b, wobei R wiederum o-Sulfophenyl bedeutet:



Der Übergang von a zu b ist sehr auffallend, indem die Farbe beim Zugeben von Mineralsäure von Grün nach Rot umschlägt. Die Fig. 4 zeigt die Absorptionsspektren bei 5 pH-Werten, und die Fig. 5 illustriert den Übergang b \rightarrow a zwischen pH 1 und 3 durch Auftragen der Extinktion bei vier Wellenlängen als Funktion des pH-Wertes.

Man beachte die Ähnlichkeit der Spektren der Form a des N-freien Farbstoffs der Struktur VI (Fig. 1, Kurve für pH = 12,7) und der Form a des Aminfarbstoffs der Struktur IV (Fig. 3, Kurve für pH = 3). Beide Substanzen zeigen zwei ähnlich liegende Banden, die erstere bei 433 und 626 m μ und die zweite bei 430 und 656 m μ . Bei der Form b des Aminfarbstoffes sind beide Banden nach kürzern Wellen verschoben, die längerwellige nach $\lambda = 567$ m μ und die zweite ins Ultraviolett.

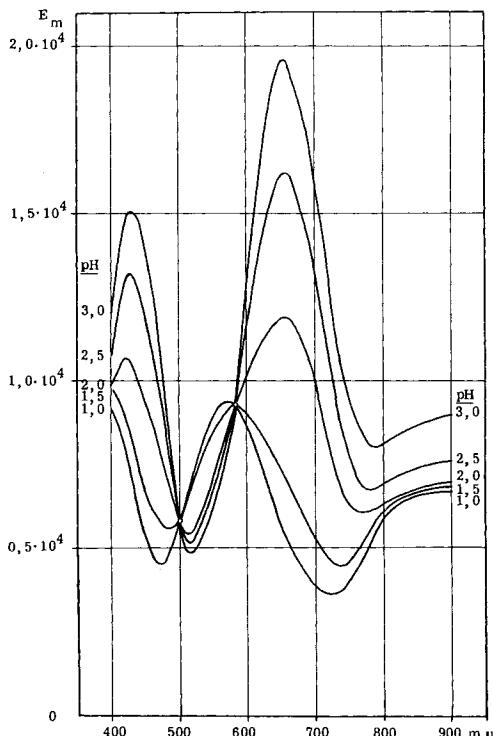


Fig. 4. Lichtabsorption des Farbstoffes IV ($R = H$ und $R' = C_2H_5$) in der Nähe des Umschlagsgebietes

Das Aminofluorenchinon löst sich in konzentrierten Mineralsäuren mit blauer Farbe, indem b, offenbar auf der zweiten Aminogruppe, bei $pH \approx 0$ nochmals ein Proton aufnimmt.

Das optische Verhalten der Reaktionsprodukte von Brenzcatechinsulfonphthalein mit verschiedenen Aminen ist sehr ähnlich. Die Fig. 6 zeigt die Spektren der Formen a des Ammoniakderivates (obige Formel IVa mit $-NH_2$ statt $-NH-C_2H_5$), des Äthylaminiderivates und des n-Butylaminiderivates (obige Formel IVa mit $-NH-C_4H_9$ statt $-NH-C_2H_5$) in Äthanol für den gesamten Wellenbereich von 200–800 m μ . Auch mit sekundären Aminen entstehen diese charakteristischen grünen, reduzierbaren Farbstoffe, doch konnten sie nicht kristallin erhalten werden.

2. Komplexbildung mit Metallen. Das Brenzcatechingrün VI hat eine ziemlich ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit Metallen. Um diese zu demonstrieren, löst man den Farbstoff am besten in einem Acetatpuffer von etwa pH 4, wo er in der

gelben Form VIc vorliegt. Wenn man nun Metallkationen zugibt, so entsteht bei ein-tretender Komplexbildung ein Farbwechsel nach Blaugrün, weil das Metall Protonen verdrängt und ein Assoziat mit VIb oder VIa entsteht. Derartige Farbumschläge kann man mit den Ionen von Zn, Pb, Ni, Fe, Al, La, Th und anderen beobachten, nicht aber mit den Erdalkaliionen. Auch Borsäure liefert beim Erwärmen ein gelb-grünes Assoziat, das mit den bekannten Borsäureestern der Hydroxyanthrachinone verglichen werden kann.

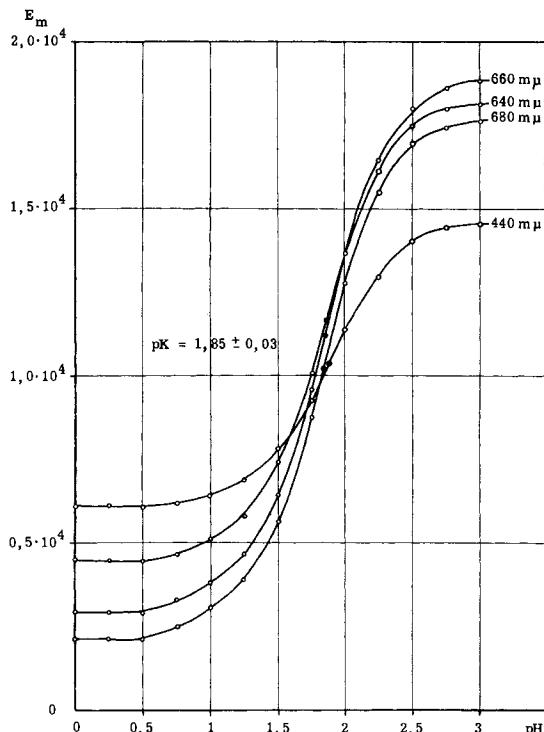


Fig. 5. Der Farbumschlag des Äthylaminiderivates (Konstitution IV) bei $pH\ 1,85$

Das Aminderivat IV hat praktisch kein Vermögen mehr, Metallassoziate zu bilden, da die Aminogruppen hierfür offenbar zu wenig nucleophil sind, wie ja auch die Addition eines Protons, der Übergang IVa \rightarrow IVb, sich erst in stark saurem Gebiet vollzieht.

3. Reversible Reduktion. Sowohl das Brenzcatechingrün der Struktur VI als auch die Aminderivate der Struktur IV lassen sich zu völlig farblosen Verbindungen reduzieren, und das Gemisch von Farbstoff und Leukoverbindung vermag einer Platin-elektrode ein bestimmtes Potential aufzudrücken.

Die Fig. 7 zeigt die Reduktion des Brenzcatechingrüns bei pH 6,81 beim sukzes-siven Eintragen von $Na_2S_2O_4$ in die mit Triäthanolamin abgepufferte Lösung. Man beachte, dass das Redoxgebiet etwas steiler ist, als es einer Reaktion von zwei Elek-tronen in einem Schritt entspricht, so dass angenommen werden muss, dass bei der Reduktion eine semichinonartige Zwischenstufe entsteht. Bei höheren pH-Werten ist

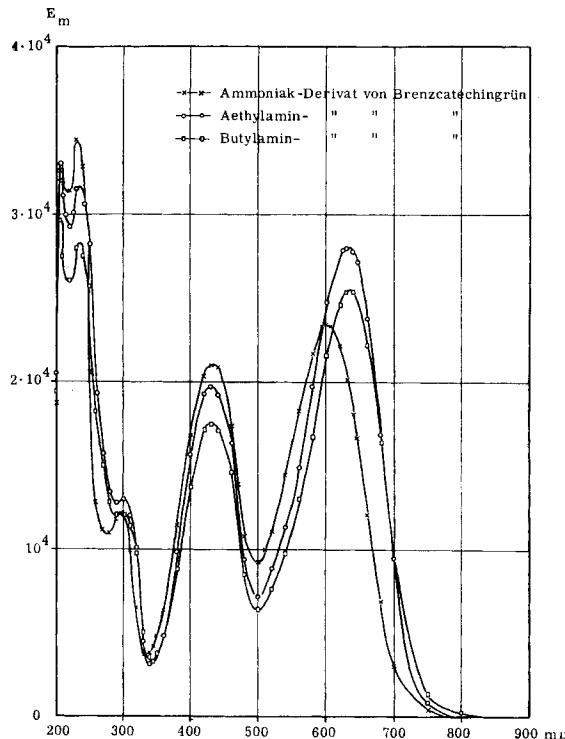


Fig. 6. Absorptionsspektren von Aminofluorencchinonen der Konstitution IV

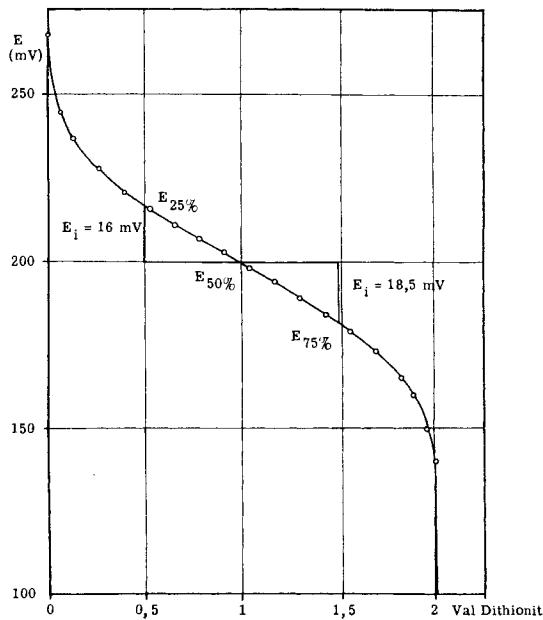


Fig. 7. Titration des Brenzcatechingrüns (Konstitution VI) mit Dithionit bei ϕH 6,87

die Kurve flacher und bei tieferen pH-Werten steiler, entsprechend der Bildung von weniger und mehr Semichinon im Gleichgewicht mit der völlig reduzierten und der völlig oxydierten Form. Die Mittelpunktpotentiale solcher Kurven (Redoxpotentiale) hängen natürlich vom pH-Wert ab. Diese Abhängigkeit wird der Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung sein. Extrapoliert man die Werte auf pH = 0, so

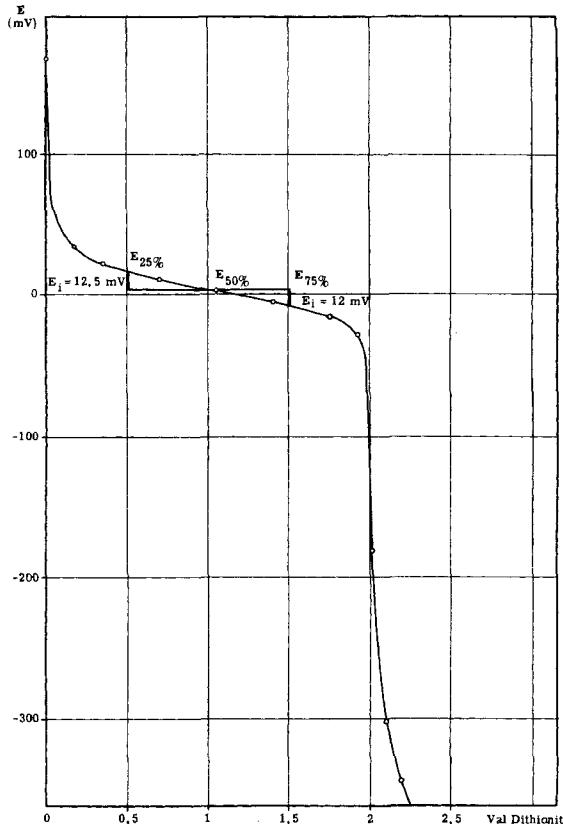


Fig. 8. Titration des Äthylaminderivates der Konstitution IV mit Dithionit bei pH 8

erhält man für das Redoxpotential des Brenzcatechingrüns einen Wert von etwa + 0,75 Volt (gegen Wasserstoffelektrode), der in der Gegend desjenigen von 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenochinon liegt¹⁸⁾. Diphenochinon selbst hat ein Redoxpotential von + 0,96 Volt¹⁹⁾. Hydroxychinone haben immer niedrigere Redoxpotentiale als die betreffenden unsubstituierten Chinone (vgl. Benzochinon und Dihydroxybenzochinon²⁰⁾), so dass der gefundene Wert gut zu einem Dihydroxydiphenochinon passen würde.

In schwach saurer Lösung ist das Brenzcatechingrün ein so starkes Oxydationsmittel, dass es mit Jodid, Sulfit und Ferrosalzen reduziert werden kann.

¹⁸⁾ B. R. BROWN & A. R. TODD, J. chem. Soc. 1954, 1280.

¹⁹⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 52, 5204 (1930).

²⁰⁾ G. SCHWARZENBACH & K. SUTER, Helv. 24, 617 (1941).

Die Fig. 8 zeigt die Reduktion des Äthylaminfarbstoffes bei pH 8, wobei ein Redoxgebiet von nahezu der theoretischen Form für die Aufnahme von zwei Elektronen in einem Schritt entsteht. Offenbar bildet sich diesmal kein Semichinon. Eine Kurve dieser Form entsteht auch bei pH 4, wenn rasch titriert wird. Gibt man aber bei pH 4 das Reduktionsmittel sehr langsam hinzu, so entsteht nach Zugabe von einem

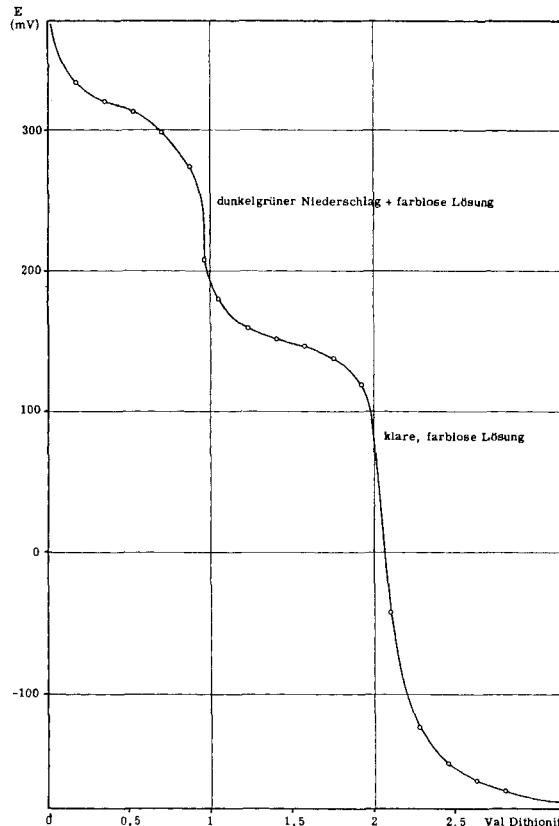


Fig. 9. Titration des Äthylaminderivates der Konstitution IV mit Dithionit bei pH 4 (langsame Titration)

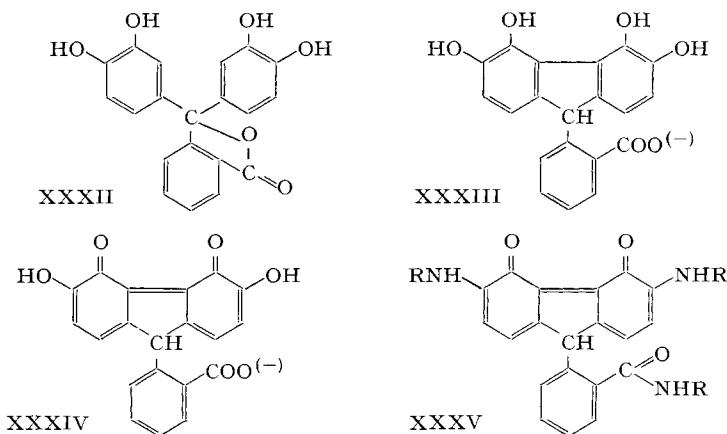
Äquivalent langsam ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich nach Zugabe des zweiten Äquivalentes wieder auflöst. Unzweifelhaft handelt es sich dabei um die Bildung eines Chinydrons. Wie sich die Potentiale bei langsamer Titration verändern, zeigt die Fig. 9, woraus die stufenweise Reduktion deutlich ersehen werden kann.

4. Derivate des Brenzcatechingrüns und der Aminfarbstoffe. Fast alle quantitativen Untersuchungen sind mit den Farbstoffen ausgeführt worden, welche in 9-Stellung des Fluorengerüstes die Gruppe o-Sulfophenyl tragen. Es scheint, dass die in o-Stellung zum Zentralkohlenstoff stehende Sulfogruppe eine stabilisierende Wirkung ausübt. Die Farbstoffbildung tritt auch bei Abwesenheit dieser Sulfogruppe ein, doch bekamen wir den Eindruck, als ob dabei mehr Nebenprodukte entstehen und die Farbstoffe weniger stabil seien. Aus dem 3,4,3',4'-Tetrahydroxy-2"-chlor-triphenyl-

methan (Formel VII mit R = o-Chlorphenyl) wurde durch Oxydation (Übergang VII → VI) der Farbstoff der Struktur VI mit o-Chlorphenyl in 9-Stellung in grösserer Menge hergestellt. Das Präparat ist gemäss seiner Lichtabsorption mehr als 90-proz., konnte aber nicht kristallisiert werden. Die Bildung des in 9-Stellung den einfachen Phenylkern tragenden Dihydroxyfluorenchinons wurde lediglich an Hand der auftretenden Farbreaktion bei der Oxydation des Tetrahydroxytriphenylmethans beobachtet.

Mehr Mühe wurde darauf verwendet, die Derivate zu erhalten, die statt der Sulfo-gruppe eine Carboxylgruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoff enthalten. Aus Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin wurde das Brenzcatechinphthalin XXXII erhalten. An der Farblosigkeit des Produktes erkennt man, dass, im Gegensatz zum Sulfonphthalin, der Lactonring geschlossen ist. Dieser öffnet sich aber beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und in Alkali oberhalb pH 8, wobei farbige Lösungen entstehen, deren Lichtabsorption identisch mit derjenigen der Lösungen von Brenzcatechinsulfonphthalin in den entsprechenden pH-Gebieten ist.

Das Brenzcatechinphthalin verändert sich im Gegensatz zum Brenzcatechinsulfonphthalin nicht beim Erhitzen mit einer kleinen Menge Wasser, was darauf hinweist, dass für den Übergang in das Fluorenhydrochinon (I → V) der Lactonring geöffnet sein muss. Dass dem so ist, erkennt man daran, dass beim Erhitzen von XXXII in schwach alkalischer Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr auf ca. 140° die Umlagerung in XXXIII eintritt, erkennbar an der Entfärbung der Lösung und der Oxydation zum grünen Chinon XXXIV bei Luftzutritt.

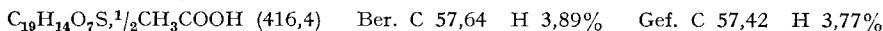


Wenn man das Brenzcatechinphthalin XXXII mit Äthylamin zur Reaktion bringt, so kann man nachher zwei Produkte isolieren, nämlich erstens das in Äther fast unlösliche Äthylammoniumsalz von XXXIII, aus dem durch Oxydation wieder XXXIV entsteht, erkennbar an den charakteristischen Farbumschlägen bei pH 5 und 8, und zweitens eine in Äther lösliche Substanz. Letztere ist ein Leukofluorenchinon, da die Farbe nach dem Verdampfen des Äthers bei Luftzutritt grün wird. Die Abtrennung von braun-gelben Nebenprodukten erfolgte durch Chromatographie der absolut alkoholischen Lösung, und der neue grüne Farbstoff konnte dann kristallisiert werden. Er ist in Wasser in allen pH-Gebieten unlöslich, Alkohole lösen mit grüner

und Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und Dioxan mit blauer Farbe. Da sich der Stoff aus der ätherischen Lösung mit wässrigem Alkali nicht ausschütteln lässt, kann er keine freie Carboxylgruppe enthalten. Es handelt sich wahrscheinlich um das Amid XXXV, das von starken Mineralsäuren mit roter Farbe gelöst wird, die der Farbe der Form IVb entspricht. Beim Verdünnen der stark sauren Lösung erfolgt bei etwa pH 0,5 ein Farbumschlag in Grün, und mit Dithionit, Hydrochinon und Jodid kann man wieder reversibel reduzieren.

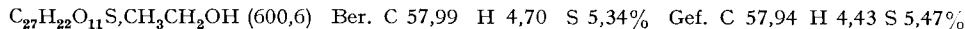
Experimenteller Teil

1. *Brenzcatechinsulfonphthalein*. 110 g Brenzcatechin (1 Mol) wurden mit 184 g fein gepulvertem o-Sulfobenzoesäureanhydrid (1 Mol) in einem mit Vibromischer und Thermometer versehenen Sulfurierkolben unter Durchleiten von Stickstoff zum Schmelzen gebracht. Die Temperatur des zum Heizen benutzten Ölbades wurde dann 2 Std. auf 110° gehalten. Den Beginn der Kondensation erkennt man an der spontan einsetzenden Verfärbung und deren Fortgang an der Entwicklung von Wasserdampf. Zum Schluss wurde mit 500 ml warmem Eisessig versetzt, die zähflüssige Masse in Lösung gebracht und filtriert. Beim Erkalten schieden sich grüne, metallisch glänzende Kristalle des Farbstoffes aus, die abfiltriert, mit Eisessig und Äther gewaschen und dann bei 80°/0,1 Torr getrocknet wurden. Ausbeute 59 g. Aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen erhalten werden.



Man kann den Farbstoff aus Alkohol umkristallisieren, wobei allerdings erhebliche Verluste eintreten. Er löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die dem einfach geladenen Anion der Formel I zukommt. Beim Zugeben von Mineralsäure erfolgt ein Farbwechsel nach Rot unter Anlagerung des Protons an den Ketonsauerstoff mit $\text{pK}_1 = 0,2$. Erhöht man den pH-Wert, so werden Protonen der phenolischen Hydroxylgruppen abgegeben, und man erhält nacheinander Farbumschläge nach Violett und Blau, entsprechend der Gleichgewichtskonstanten $\text{pK}_2 = 7,8$, $\text{pK}_3 = 9,8$ und $\text{pK}_4 = 11,7$.

2. *Tetra-O-acetyl-brenzcatechinsulfonphthalein*. 416 mg Brenzcatechinsulfonphthalein (1 Millimol) wurden in 10 ml Acetanhydrid gelöst und die Lösung 3 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Anhydrides wurde der glasige Rückstand in Äthanol aufgenommen und nach Behandeln mit Aktivkohle farblose Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 175–176°.



3. *Brenzcatechingrün (Reaktion I → VI)*. 2,080 g Brenzcatechinsulfonphthalein (5 Millimol) wurden in einer Ampulle mit 5 ml Wasser versetzt, der gelöste O_2 mit N_2 ausgespült, die Lösung im Kältebad zum Erstarren gebracht und die Ampulle dann evakuiert und zugeschmolzen. Anschliessend wurde 2 Std. auf 130° erhitzt, wobei die Lösung eine grünlich-braune Farbe annahm. Nach dem Öffnen wurde mit 100 ml Äthanol versetzt und etwa 4 Millimol methanolische NaOH zugegeben, wonach sich die Lösung an der Luft sofort tief grün färbte. Zur Vervollständigung der Oxydation wurde noch einige Zeit Luft durchgeleitet und dann das Natriumsalz des Farbstoffes mit Äther ausgefällt. Zur Reinigung wurde in Methanol aufgenommen und die Lösung durch eine Säule mit Aluminiumoxyd²¹⁾ geschickt, wobei der Farbstoff als dunkle Zone adsorbiert wird. Die Elution erfolgte mit sehr verdünnter methanolischer KOH. Die grüne Zone wandert dabei ziemlich rasch nach unten, während schwarzbraune Nebenprodukte am Aluminiumoxyd adsorbiert bleiben. Aus dem Eluat wurde der Farbstoff mit Äther als grünschwarzes Pulver gefällt und über P_2O_5 40°/1 Torr getrocknet. Die Substanz ist ziemlich stark hygroskopisch.



Die Fig. 10 zeigt als Funktion der Zeit die Aufnahme des Sauerstoffs durch die alkalisch gemachte Lösung des Leuko-brenzcatechingräns aus einer nach den obigen Angaben erhitzten Ampulle. Die Ordinatenwerte bedeuten Mole absorbierten Sauerstoffs pro Mol des anfänglich

²¹⁾ Aluminiumoxyd neutral der Aktivität I von M. WOELM, Eschwege, Deutschland.

in die Ampulle eingetragenen Brenzcatechinviolets. Ein halbes Mol O_2 , d. h. zwei Oxydationsäquivalente, werden also sehr rasch aufgenommen, was dem Übergang von V in VI entspricht. Dann wird aber der erhaltene Farbstoff in langsamerem Tempo weiter oxydiert. Diese höheren Oxydationsprodukte sind nicht mehr reversibel reduzierbar, so dass man den in etwas überoxydierten Lösungen jeweils noch enthaltenen grünen Farbstoff potentiometrisch mit einem Reduktionsmittel titrieren kann.

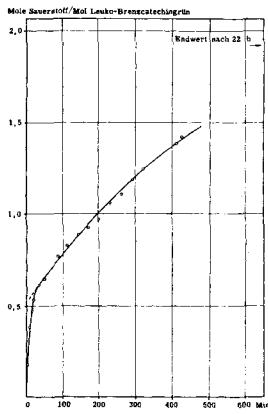
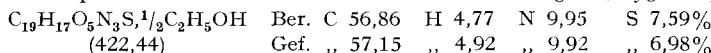


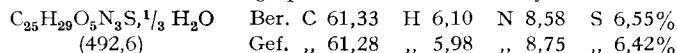
Fig. 10. Sauerstoffaufnahme durch isomerisiertes Brenzcatechinsulfonphthalein

4. *Diaminofluorenchinon (Reaktion I → IV mit NH_3)*. Von im Hochvakuum getrocknetem, reinem Brenzcatechinviolett wurden 3 g in ein Einschlusssrohr eingefüllt, 20 ml flüssiger Ammoniak einkondensiert, das Rohr zugeschmolzen und dasselbe 2 Tage auf 100° erhitzt. Die anfänglich tief blaue Farbe der Lösung verschwindet dabei allmählich, und es bleibt nur noch ein helles Rosa zurück. Nun wurde das Rohr geöffnet, die Lösung in einen Destillationskolben übergeführt und das flüssige Ammoniak im trockenen Luftstrom abgetrieben. Dabei wird der Leukokörper quantitativ zum grünen Fluorenchinon oxydiert. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, in 200 ml Methanol aufgenommen, von ungelöst gebliebenen braunen, überoxydierten Produkten abfiltriert und das Methanol wieder abgedampft. Nun wurde in 800 ml absolutem Äthanol von 80° gelöst und auf 200 ml eingeengt. Aus diesem Konzentrat schieden sich im Verlaufe von einigen Std. 1,81 g Farbstoff in kristalliner Form aus. Er wurde aus Äthanol umkristallisiert. Mikroskopisch kleine Prismen mit violettem Oberflächenglanz, hygroskopisch.



Dieses Ammoniakderivat ist wenig beständig. Beim Stehen an der Luft, besonders in Lösung, entstehen braune Zersetzungspprodukte. Deren erstes Auftreten erkennt man bei der Reduktion mit Dithionit, mit dem man die Lösungen dann nicht mehr völlig entfärben kann. Chromatographisch gelingt es, die Verunreinigung wieder abzutrennen, da sie an der Aluminiumoxydsäule viel fester haftet als der Farbstoff.

5. *Bis-äthylamino-fluorenchinon (Reaktion I → IV mit $C_2H_5NH_2$)*. 15 g Brenzcatechinsulfonphthalein wurden in einem Einschlusssrohr mit 100 ml Äthylamin übergossen, welches frisch über Natriummetall destilliert worden war, die Masse auf -60° abgekühlt und das Rohr unter Vakuum zugeschmolzen. Nun wurde 24 Std. auf 100° erhitzt, wobei die anfänglich dunkelblaue Lösung farblos wird. Sobald man das Rohr öffnet und Luft hinzutritt, entsteht das grüne Chinon. Der Farbstoff wurde vom Amin befreit, in Äthanol aufgenommen und die Lösung filtriert, etwas eingeengt und unter Stickstoff einige Tage stehengelassen. Dabei entstanden 12,6 g schön ausgebildeter Prismen mit violettem Oberflächenglanz. Es wurde unter Luftabschluss aus Äthanol umkristallisiert: Auch bei diesem Produkt entstehen durch Zersetzung leicht braune Verunreinigungen, die ebenfalls chromatographisch an Aluminiumoxyd entfernt werden können.



Der Farbstoff zeigt im I. R.-Spektrum Banden bei folgenden Frequenzen (cm^{-1}): 2930, 1620, 1555, 1495, 1455, 1400, 1390, 1340, 1285, 1210, 1180, 1130, 1080, 1050, 1020, 890, 830, 805, 760, 730, 695, 655 (in KBr.).

Der auf die beschriebene Weise erhaltene Farbstoff ist das Äthylammoniumsalz mit dem Anion der Konstitution IV. Durch Aussalzen wurde das Natriumsalz erhalten: 1 g (2 Millimol) wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer gesättigten Lösung von NaCl versetzt, wobei das Natriumsalz fast quantitativ ausfällt. Dieses wurde abfiltriert, das Filtrat mit NaOH alkalisch gemacht und daraus das Amin abdestilliert und anschliessend titriert, womit gezeigt werden konnte, dass pro Formelgewicht des Farbstoffes durch Aussalzen ein Mol Amin als Kation abgetrennt werden kann. Das Natriumsalz wurde mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Es wird dabei in Form von sehr dünnen, verfilzten Nadeln erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}, \frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 57,19	H 4,90	N 5,80	S 6,64	Na 4,76%
(483)	Gef. , ,	57,15	5,31	5,82	6,90 , , 4,28%

6. *Umsatz mit anderen primären Alkylaminen* (Reaktion I \rightarrow IV mit $\text{R}-\text{NH}_2$). Mit *Methylamin* kann das Brenzcatechinsulfonphthalein in derselben Weise umgesetzt werden wie mit Äthylamin. Das aus Äthanol umkristallisierte Produkt erwies sich allerdings als besonders stark hygrokopisch:

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}, \frac{11}{4}\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 57,07	H 5,34	N 9,08	S 6,92%
(463,0)	Gef. , ,	57,13	5,36	9,19 , , 6,08%

Auch der Umsatz mit *n-Butylamin* erfolgte nach der gegebenen Vorschrift. Der grüne Farbstoff war aber schwieriger zu kristallisieren. Er ist im Wasser und Äthanol schwerer löslich als das Methyl- und Äthylderivat, zeigt dafür aber schon eine erhebliche Löslichkeit in Chloroform. Durch Chromatographie an einer Silicagelsäule, auf welche das Produkt in Chloroformlösung aufgetragen und von welcher es mit Aceton wieder eluiert wurde, gelang die Reinigung. Aus Äthanol konnten schliesslich violett glänzende Prismen erhalten werden:

$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}, \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 63,56	H 7,40	N 7,17	S 5,47%
(585,73)	Gef. , ,	63,51	7,15	7,13 , , 5,84%

Brenzcatechinviolett wurde auch mit Amylamin, Hexylamin, Heptylamin und Decylamin umgesetzt. In allen Fällen wurden die Lösungen des violetten Ausgangsmaterials in den zugeschmolzenen Ampullen beim Erhitzen entfärbt, und Luftsauerstoff lieferte nachher das grüne Fluorencinon. Das überschüssige Amin wurde dann im Vakuum entfernt. Es gelang aber nicht, den dabei verbleibenden tief grün gefärbten Rückstand kristallin zu erhalten.

7. *Umsatz mit sekundären Aminen* (Reaktion I \rightarrow IV mit R_2NH). 2 g Brenzcatechinsulfonphthalein wurden mit 50 ml reinem *Dimethylamin* versetzt und das Gemisch in einer zugeschmolzenen Ampulle auf 100° erhitzt. Der Ausgangsfarbstoff ist in einem sekundären Amin viel weniger leicht löslich als in einem primären Amin. Er bildete am Boden der Ampulle eine dunkle zähe Masse, die erst nach langem Schütteln allmählich in Lösung ging. Nach 48 Std. enthielt das Gefäß eine hell rosa gewordene Lösung und einen farblosen Bodenkörper. Nach Zutritt der Luft bildete sich auch hier das Grün. Es entstanden aber grössere Mengen der braunen Nebenprodukte. Nach Abdestillieren des Amins wurde an Al-Oxyd chromatographiert, wobei die Abtrennung der braunen Stoffe leicht gelang. Sie bildeten sich aber in der Lösung des eluierten grünen Farbstoffes stets neu, so dass schliesslich der Versuch, den Farbstoff zu kristallisieren, aufgegeben wurde.

Beim Umsatz mit *Diethylamin* traten dieselben Schwierigkeiten auf wie beim Dimethylamin. Das Brenzcatechinsulfonphthalein löst sich noch schlechter in diesem Amin. Nach oftmaligem abwechselndem Erhitzen und Schütteln der Ampulle trat schliesslich Aufhellung ein, und das Gefäß enthielt auch diesmal einen farblosen Bodenkörper. Bei diesem handelt es sich wahrscheinlich um das Fluorenylhydrochinon, denn seine alkoholische Lösung färbt sich an der Luft grün. Auch diesmal entstehen bei der Oxydation aber grössere Mengen brauner Nebenprodukte, und der grüne Farbstoff konnte nicht kristallin erhalten werden.

8. *Umsatz mit Anilin* (Reaktion I \rightarrow IV mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Das Brenzcatechinsulfonphthalein wurde auch mit Anilin in einer zugeschmolzenen Ampulle umgesetzt. Auch diesmal trat Entfärbung ein. Das überschüssige Anilin wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in etwas Eisessig aufgenommen und die Lösung in Wasser gegossen. Das Kondensationsprodukt oxy-

derte sich dabei und fiel in dunkelgrünen Flocken aus. Die Kristallisation gelang nicht. Das Chromatogramm des Produktes zeigte, dass dieses aus drei grünen Farbstoffen, vielleicht Stereoisomeren, besteht.

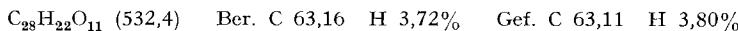
9. *Brenzcatechinphthalein* (XXXII)²²⁾. 100 g Brenzcatechin (0,9 Mole) und 150 g Phtalsäure-anhydrid (1 Mol) wurden mit 150 g wasserfreiem Zinkchlorid (1,1 Mole) gemischt und das Gemenge 10 Std. bei 140° unter ständigem Röhren in einer N₂-Atmosphäre kondensiert. Die dunkelrote, zähflüssige Schmelze wurde mit 10 l Wasser ausgekocht und das unlösliche heiß abfiltriert. Aus dem gelben Filtrat schieden sich innerhalb einer Woche 56 g fast farbloser Blättchen des Phthaleins ab. Nun wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 50° im Vakuum getrocknet, pulverisiert, mit Benzol extrahiert und schliesslich aus Wasser umkristallisiert. Aus Rückstand und den Mutterlaugen konnten weitere Mengen erhalten werden. Die Blättchen enthalten Kristallwasser und schmelzen bei 86°; nach dem Wegdampfen des Wassers wird die Masse aber wieder fest und zeigt dann einen zweiten Schmelzpunkt bei 126°. Das bei 0,01 Torr über P₂O₅ bei 100° getrocknete Produkt schmilzt bei 203°.



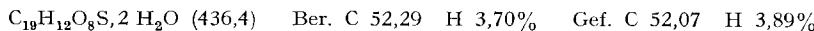
Brenzcatechinphthalein löst sich im Gegensatz zum Brenzcatechinsulfonphthalein in Wasser farblos. Mit Mineralsäure entsteht unter Öffnen des Lactonringes die rote Form mit protoniertem Carbonylsauerstoff und protonierter Carboxylgruppe. Der Lactonring öffnet sich natürlich auch mit Basen, erkennbar am Farbwechsel farblos → gelb → violett bei pH ≈ 8 und violett → blau bei pH ≈ 12. Mit vielen Metallionen, insbesondere den Kationen der Lanthaniden, entstehen bei deren Zugabe zu der farblosen, neutralen Lösung des Phthaleins blau gefärbte Komplexe.

10. *Tetra-O-acetyl-brenzcatechinphthalein*. Die Lösung von 1 g Brenzcatechinphthalein in 18 ml Acetanhydrid wurde mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Flüssigkeit wurde dann in 300 ml Wasser gegossen, der dabei entstehende Niederschlag nach einem Tag abfiltriert, getrocknet und aus abs. Äthanol umkristallisiert. Nadelchen F. 130–133°.

11. *Tetra-O-acetyl-pyrogallolphthalein*²³⁾ (abgeleitet von X mit R = o-Carboxyphenyl). 20 g Pyrogallol (0,08 Mole) und 7 g Phtalsäureanhydrid wurden in fein gepulvertem Zustand gemischt und das Gemenge ohne Zusatz eines Katalysators in N₂-Atmosphäre und unter Rührung auf 200° erhitzt. Nach 6 Std. wurde unterbrochen, die erkaltete Masse gepulvert und mit heißem Wasser extrahiert, der Rückstand getrocknet, in abs. Äthanol gelöst und das Phthalein durch Zusatz von etwas Wasser zum Ausfallen gebracht. Das braunrote, kristallin glänzende Pulver wurde darauf in 40 ml Acetanhydrid gelöst, mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nun wurde in 1½ l Wasser gegossen, die hellbraune, ausgeschiedene Masse nach einem Tag abfiltriert, getrocknet, in 1 l Benzol gelöst, mit Aktivkohle behandelt, die Lösung konzentriert und zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgeschiedenen Prismen wurden dann noch zweimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 236–237°.



12. *Pyrogallolsulfonphthalein* (Konstitution XI mit R = o-Sulfophenyl). 7,55 g Pyrogallol (0,06 Mole) wurden mit 5,52 g o-Sulfobenzoesäureanhydrid (0,03 Mole) vermischt und unter N₂ und ständigem Röhren auf 200° erhitzt. Die Schmelze wurde bald dunkelrot und erstarrte nach einigen Std. Die erkaltete Masse wurde pulverisiert, mit Wasser heiß extrahiert und der kristallin grünlich glänzende Rückstand bei Zimmertemperatur und 11 Torr über Calciumchlorid getrocknet. Zur Reinigung wurde das Sulfogallein unter Stickstoff in 0,1M NaOH gelöst, die dunkelblaue Lösung filtriert und mit HCl angesäuert. Der Farbstoff schied sich dann in roten mikroskopisch feinen Nadeln aus. Er wurde mit Wasser gewaschen und bei 0,01 Torr bei 30° getrocknet. Wie die Analyse zeigte, konnten auf diese Weise zwei Mole Kristallwasser dabei nicht entfernt werden.



²²⁾ J. FORMANEK & J. KNOP, Z. analyt. Chem. 56, 282, 286, 298 (1917); J. MOIR, J. chem. Soc. 1927, 1817.

²³⁾ A. BAYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 457, 663 (1871); W. R. ORNDORFF & C. E. BREWER, Amer. chem. J. 23, 429 (1901); 26, 148 (1904).

Beim Trocknen über P_2O_5 bei 100° und 0,01 Torr wird das wasserfreie Produkt erhalten:
 $C_{19}H_{12}O_8S$ (400,4) Ber. C 57,01 H 3,02 S 8,01% Gef. C 56,75 H 3,15 S 7,91%

Die ersten Hersteller des Sulfogalleins²⁴⁾ behaupten, dass davon zwei Formen existieren würden. Bei der Kondensation unter Zusatz von $ZnCl_2$ bei 140° soll sich kein Pyronring bilden und der Hexahydroxytriphenylmethanfarbstoff entstehen, während bei der Kondensation ohne Katalysator bei 200° der Xanthentyp mit nur 4 Hydroxygruppen erhalten werden soll. Wir haben nach beiden Methoden aber dasselbe Produkt erhalten.

Das Sulfogallein kann durch Kochen seiner Lösungen mit Zinkstaub zum Leukokörper reduziert werden. Mit Oxydationsmitteln liefert dieser das Sulfogallein XI wieder zurück, und es entsteht kein den grünen Fluorencchinonen entsprechendes Oxydationsprodukt.

13. *Hydroxyhydrochinonphtalein* (XIV mit R = o-Carboxyphenyl). Tri-O-acetyl-hydroxyhydrochinon wurde durch Acetylieren von p-Chinon mit Acetanhydrid unter Zusatz von konz. H_2SO_4 dargestellt²⁵⁾. Die Kondensation zum Phtalein wurde direkt mit diesem Triacetat vorgenommen²⁶⁾. 50,4 g (0,2 Mole) wurden mit 14,8 g Phtalsäureanhydrid (0,1 Mole) und 20 g konz. Schwefelsäure unter Röhren und in N_2 -Atmosphäre bei 145° kondensiert. Nach 2 Std. wurde das dickflüssige, dunkle Reaktionsprodukt in $1\frac{1}{2}$ l verd. Natronlauge gelöst, die violette Lösung filtriert und das Phtalein durch Zusatz von HCl gefällt. Die rotbraune Fällung wurde abfiltriert, über $CaCl_2$ im Exsikkator getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Orange-braune mikroskopisch feine Prismen.

14. *Hydroxyhydrochinon-sulfonphtalein*²⁷⁾ (XIV mit R = o-Sulfophenyl). 50,4 g Triacetyl-hydroxyhydrochinon (0,2 Mol) und 18,4 g o-Sulfobenzoesäureanhydrid (0,1 Mol) wurden fein gepulvert, vermischt und unter N_2 10 Std. bei 140° kondensiert. Die erstarrte Schmelze wurde dann mit heißem Wasser erschöpfend extrahiert, der olivgrüne, kristallin glänzende Rückstand in verd. NaOH gelöst, die Lösung filtriert und das Sulfonphtalein in Form eines rotbraunen Pulvers mit HCl wieder ausgefällt. Ausbeute 17,6 g.

Mit Zinkstaub lässt sich die Lösung auch dieses Sulfonphtaleins entfärbten (\rightarrow XIII), und Oxydationsmittel liefern den Farbstoff (XIV) wieder zurück. Es entsteht kein reversibel reduzierbares, dem Brenzcatechingrün vergleichbares Oxydationsprodukt.

15. *Brenzcatechin-sulfonphtalin* (VII mit R = o-Sulfophenyl). Wie die Sulfonphtaleine von Pyrogallol und Hydroxyhydrochinon lässt sich natürlich auch dasjenige des Brenzcatechins (I) mit Zinkstaub reduzieren. Macht man die Lösung des derart erhaltenen Phtalins alkalisch, so erhält man durch Luftoxydation nicht das Brenzcatechinviolett zurück, sondern es entsteht das Brenzcatechingrün mit seinem charakteristischen Verhalten. Um diese Reaktion genauer untersuchen zu können, wurde das Phtalin VII in grösserer Menge präparativ dargestellt. Man erhält es leicht durch Kondensation des Brenzcatechins mit o-Sulfonylbenzaldehyd anstelle von o-Sulfobenzoesäure. Die Kondensation findet schon bei 110° statt, also unterhalb der Temperatur, die für die Überführung vom Brenzcatechinsulfonphtalein in das Leuko-brenzcatechingrün notwendig ist.

30 g Brenzcatechin (0,27 Mole) und 21 g Na-Salz der o-Benzaldehydsulfonsäure (0,1 Mol) wurden gut gemischt und die Masse unter N_2 -Atmosphäre bei 110° - 115° kondensiert. Nach 10 Std. wurde die hochviskose, fast farblose, fluoreszierende Masse in 200 ml absolutem Äthanol heiß gelöst, die Lösung filtriert, auf 150 ml eingeengt und in die Kälte gestellt. Die Kristallisation dauert sehr lange und ist nach 5 Tagen noch nicht beendet. Wegen der Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen ist auch das Umkristallisieren zeitraubend. Das Natriumsalz der Tetrahydroxytriphenylmethansulfosäure bildet schwach gelbe Platten und schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Es wurde bei 0,1 Torr und 120° über P_2O_5 getrocknet und bildet nachher ein hygrokopisches, weisses Pulver.

$C_{19}H_{15}O_7SNa, \frac{1}{4} H_2O$ (414,8) Ber. C 55,08 H 3,75% Gef. C 55,03 H 4,11%

²⁴⁾ M. D. SOHON, Amer. chem. J. 20, 263, 268 (1898); W. R. ORNDORFF & N. FUCHS, J. Amer. chem. Soc. 48, 1944 (1926); R. PRIBIL, Coll. czech. chem. Comm. 21, 418 (1956).

²⁵⁾ A. THIELE, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1248 (1898); Organic Synthesis 4, 35 (1935).

²⁶⁾ W. FEUERSTEIN & M. DUTOIT, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2637 (1901); C. LIEBERMANN, ibid. 34, 2299 (1901).

²⁷⁾ W. R. ORNDORFF & M. L. WILLARD, J. Amer. chem. Soc. 51, 1468 (1929).

16. Oxydation von Brenzcatechinsulfonphthalin zum Brenzcatechingrün (VII → VI mit R = o-Sulfsophenyl). Die farblose Lösung des Natriumsalzes von der Tetrahydroxytriphenylmethansulfosäure wird oberhalb pH ≈ 10 durch Luftsauerstoff rasch grün gefärbt.

Dass für diese Oxydation zum Fluorencchinon vier Äquivalente eines Oxydationsmittels benötigt werden, wurde durch Aufnahme der Titrationskurve der Fig. 11 gezeigt. 20,5 mg des Natriumsalzes VII (0,05 Millimole) wurden in 90 ml Wasser gelöst, mit Stickstoff die Lösung entlüftet und dann mit 10 ml ebenfalls O₂-freier 1N NaOH versetzt. Die Lösung blieb dabei farblos. Nun wurde aus einer Bürette 0,1M K₃Fe(CN)₆ eingetragen und dabei das Potential einer

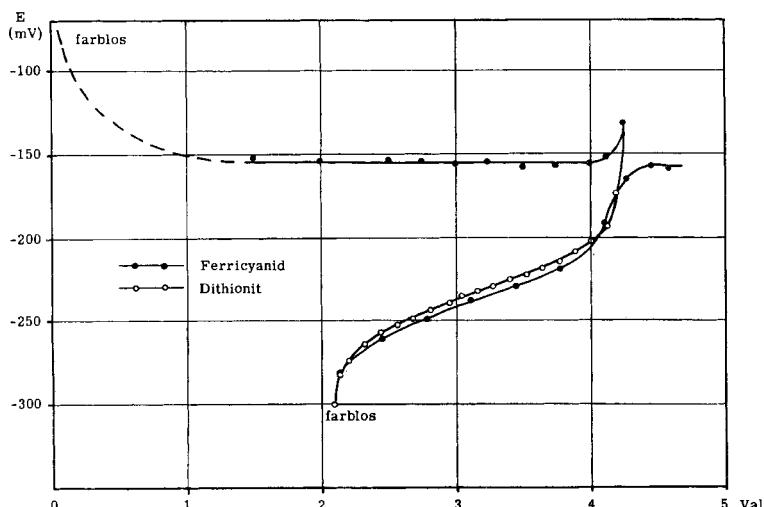


Fig. 11. Titration von $5 \cdot 10^{-4}$ M Tetrahydroxy-triphenylmethansulfosäure mit 0,1M K₃Fe(CN)₆ bei pH = 13. Nach Eintragen von etwa 4 Val des Oxydationsmittels wurde mit Dithionit zurücktitriert und nach Erreichen des Sprunges wieder mit Ferricyanid oxydiert

in die Lösung tauchenden Platinelktrode beobachtet. Jede Zugabe von Ferricyanid lässt das Potential kurz ansteigen, und dann sinkt es innerhalb weniger Sekunden auf einen nahezu konstant bleibenden Wert von – 0,155 Volt (gegen ges. Calomel) zurück. Sobald pro Phtalin 4 Oxydationsäquivalente eingetragen sind, ändert sich das Verhalten. Eine darüber hinausgehende Zugabe von Ferricyanid lässt das Potential nun viel stärker ansteigen als vorher, und dasselbe sinkt nachträglich wesentlich langsamer zurück, wobei der Wert von – 0,155 Volt nicht mehr erreicht wird. Offensichtlich handelt es sich dabei um eine irreversible Weiteroxydation des grünen Dihydroxyfluorencchinons. Dass letzteres während des Eintragens der ersten 4 Äquivalente praktisch quantitativ gebildet worden ist, zeigt eine angeschlossene Rücktitration mit Dithionit. Mit diesem gelangt man nämlich in das reversible Redoxgebiet V ⇌ VI, innerhalb welchem sich die Potentiale fast momentan einstellen und welches die bereits mit der Fig. 7 gezeigte theoretische Form besitzt. Nach Zugabe von zwei Reduktionsäquivalenten Dithionit ($S_2O_4^{2-} + 4 OH^- \rightarrow 2 SO_3^{2-} + 2 e^-$) wird die Lösung farblos, und man hat den Endpunktssprung der reduktometrischen Titration erreicht. Die Reduktion führt also nicht zum Phtalin VII zurück, sondern liefert das Leukobrenzcatechingrün. Trägt man nun erneut Ferricyanid ein, so geht man über dieselben Redoxpotentiale zum Fluorencchinon zurück, wie es die Fig. 11 ebenfalls zeigt.

Der Versuch, der zur Fig. 11 führte, beweist, dass die Oxydation des Tetrahydroxytriphenylmethans zum Dihydroxyfluorencchinon bei der angewandten Konzentration von nur $5 \cdot 10^{-4}$ M praktisch quantitativ verläuft. Will man aber das Brenzcatechingrün derart präparativ herstellen, wobei man natürlich viel grössere Konzentrationen anwenden muss, und mit O₂ oxydieren, so beobachtet man das Auftreten dunkelbrauner Nebenprodukte, deren Menge im Verhältnis zum grünen Farbstoff leicht an Hand eines Papierchromatogramms abgeschätzt werden

kann. Bei diesen Verunreinigungen scheint es sich nicht einfach um überoxydiertes Phtalin zu handeln, da sie schon auftreten, bevor die stöchiometrische Menge Sauerstoff durchgeleitet ist.

60 g Tetrahydroxytriphenylmethansulfosäure (Na-Salz) in 1 l Wasser wurden mit 12 g NaOH versetzt. Durch diese Lösung wurde O₂ durchgeleitet. Die grüne Lösung wurde dann im Rotations-eindampfer bei 40° eingecngt, der Rückstand mit wenigen ml Wasser und dann mit 3 l abs. Äthanol versetzt, wobei die Hauptmengen der braunen Nebenprodukte ausfallen. Das Filtrat wurde wieder bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und der Farbstoff mit einer konz. NaCl-Lösung ausgesalzen. Derart wurden nur 10 g des reinen Trinatriumsalzes von VI erhalten.

Bessere Ausbeuten erhält man nach folgender Arbeitsweise²⁸⁾: 41 g Tetrahydroxytriphenylmethansulfosäure (Na-Salz) in 500 ml Wasser wurden mit 12 g NaOH versetzt und bei 20–25° 3 Std. Luft (8 Blasen pro Sekunde) durch die Lösung geleitet. Nun wurden in der Lösung 120 g NaCl gelöst und 80 ml konz. HCl zugesetzt. Das ausgefallene dunkelbraune Produkt wurde abgepresst, mit 150 ml 20-proz. Sole gewaschen und im Vakuum getrocknet. Derart entsteht die freie Sulfosäure des Dihydroxyfluorenchinons. Ein Chromatogramm zeigte, dass diese weitgehend frei ist von den braunen Nebenprodukten. Aus der freien Säure kann man ein gut kristallines Salz gewinnen, wenn man sie in möglichst wenig kaltem Wasser unter Zugabe von 4 Mol. NaOH löst und dann mit einer heiss gesättigten NaCl-Lösung versetzt. Beim Erkalten entstehen schön ausgebildete, dünne Blättchen mit tief violettem Oberflächenglanz, die sich in Wasser grün lösen, ein einheitliches Chromatogramm liefern und deren Lösung mit Dithionit völlig entfärbt wird.

Die Substanz zeigt in KBr bei den folgenden Frequenzen (cm⁻¹) Banden: 2950, 2880, 1610 (Schulter), 1508, 1465, 1405, 1353, 1270, 1205, 1180, 1140, 1120, 1085, 1020, 880, 825, 800, 735, 655.

17. *3,4,3',4'-Tetrahydroxy-2"-chlor-triphenylmethan*²⁸⁾ (Phtalin VII mit R = o-Chlorphenyl). o-Chlorbenzaldehyd wurde mit zwei Formelgewichten Brenzcatechin unter Überleiten von N₂ 10 Std. bei 110–120° kondensiert. Das Phtalin wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 55%. Smp. 189–191°.

18. *Dihydroxy-9-o-chlorphenyl-fluorenchinon*²⁸⁾ (VI mit R = o-Chlorphenyl). Bei der für die Sulfosäure des Tetrahydroxytriphenylmethans angewandten Oxydationsmethode entstanden schlecht trennbare, dunkelfarbige Gemische. Folgende Methode führte zu einem chromatographisch einheitlichen Farbstoff: 40 g Na₂CO₃ in 4 l Wasser wurden vorgelegt und in diese Lösung vom pH-Wert von etwa 10,6 bei Raumtemperatur unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Luft eine Lösung von 10 g Tetrahydroxy-chlortriphenylmethan in 100 ml Äthanol während ca. 2 Std. eingetragen. Die dabei erhaltene Lösung wurde mit Eisessig auf pH 5 abgepuffert und dann mit 400 g NaCl versetzt. Das Chinon scheidet sich dabei in braunen Flocken aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Arbeitet man bei höherer Konzentration, so entstehen sehr grosse Mengen der braunen Nebenprodukte.

19. *Umsetzung des Brenzcatechinphthaleins mit Amin*. 5 g (14 Millimole) Brenzcatechinphthalein (XXXII) wurden mit 50 g frisch über Na destilliertem Äthylamin unter Vakuum in ein Rohr eingeschlossen und 20 Std. auf 145–150° erhitzt. Die anfänglich tief blau gefärbte Lösung war nach dieser Zeit farblos geworden. Nun wurde das überschüssige Amin abdestilliert und der hellbraune Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Dessen Gewicht betrug nun 5,9 g, so dass pro Mol Phthalein 1,5 Mole Äthylamin aufgenommen worden waren. Es wurde in 15 ml Methanol gelöst, filtriert und 300 ml Äther zugegeben, worauf sich fast farblose Flocken abschieden (2,7 g). Diese wurden aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Zersetzungspunkt 155°. C₂₂H₂₁O₆N (395,4) Ber. C 66,82 H 5,35 N 3,54% Gef. C 66,85 H 5,52 N 3,89%

Das Produkt ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Wasser, löst sich aber gut in Methanol, Äthanol, Eisessig und Dimethylformamid. Die alkoholische, alkalisch gemachte Lösung wird mit Sauerstoff grün und mit Dithionit wieder farblos. Die mit viel Wasser versetzte grüne alkoholische Lösung verhält sich gegenüber Alkalien, Säuren und Metallionen ganz ähnlich wie eine Lösung des Brenzcatechingrüns. Besonders charakteristisch ist dabei der Farbwechsel von Grün nach Gelb bei etwa pH 5. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um das Dihydroxy-

²⁸⁾ Diese Vorschrift verdanken wir Herrn H. BOSSHARD der Firma J. R. GEIGY AG., Basel.

fluorenchinon XXXIV handelt und bei den isolierten und analysierten Kristallen um das Äthylammoniumsalz des Leukokörpers XXXIII.

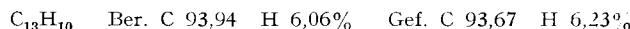
Das ätherisch-methanolische Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in 30 ml Äthanol aufgenommen. Er lieferte eine tief grüne Lösung, die auf eine Aluminiumoxydsäule aufgetragen wurde. Beim Eluieren mit Äthanol blieb eine dunkle Zone am Al_2O_3 hängen, während eine grüne Zone nach unten wanderte und ins Eluat gelangte. Dieses wurde durch Celit filtriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand (250 mg) aus Äthanol kristallisiert. Violettmetallisch glänzende, quaderförmige Kristalle (62 mg) folgender Zusammensetzung:

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3$	Ber. C 72,7	H 6,28	O 11,18	N 9,76%
(429,5)	Gef. , ,	72,95	, , 5,78	, , 11,67

Das Produkt zeigt im Infrarot bei den folgenden Frequenzen (cm^{-1}) Banden: 2940, 1685, 1620, 1595, 1550, 1500, 1465, 1385, 1345, 1285, 1250, 1200, 1125–1140, 1095, 1055, 870, 850, 805, 750, 695 (in KBr).

Die Kristalle sind in Wasser im ganzen pH-Gebiet unlöslich, ausgenommen in konz. HCl, mit der eine rote Lösung entsteht. Deren Farbe schlägt beim Verdünnen, wenn die Säurekonzentration auf etwa 1M gefallen ist ($\text{pH} = 0$) nach Grün um. Alkohole lösen die Kristalle mit grüner und Äther, Benzol, Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Essigester, Dioxan mit blauer Farbe. Aus Äther lässt sich der Farbstoff nicht mit wässrigen Lösungen ausschütteln, auch nicht mit Alkali, was beweist, dass keine Carboxylgruppe vorhanden sein kann. Beim Ausschütteln mit mässig starker HCl geht der Farbstoff mit roter Farbe in die wässrige Phase, und diese zeigt beim Verdünnen den erwähnten Farbwechsel nach Grün. Mit Dithionit, Hydrochinon und Jodid lässt sich die grüne alkoholische Lösung entfärbten, und wenn dann Alkali zugegeben wird, vermag die Luft den Leukokörper wieder zum grünen Farbstoff zu oxydieren. Das Verhalten gegenüber Säuren, Alkali und Reduktionsmitteln entspricht also genau dem Verhalten des Aminderivates IV, die Löslichkeitsverhältnisse sind aber ganz anders. Man kann diese verstehen, wenn man annimmt, dass im Bis-äthylamino-fluorenchinon in 9-Stellung statt der sulfonierten Phenylgruppe eine o-Carboxyphenylgruppe sitzt, deren Carboxylgruppe als Äthylamid vorliegt, und in der Tat entspricht dieser Struktur XXXV ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) auch die gefundene analytische Zusammensetzung des Farbstoffes sowie die Ähnlichkeit der IR.-Spektren von XXXV und IV.

20. *Zinkstaubdestillation*. Mehrere Reduktionen mit Zink wurden mit dem Äthylaminderivat der Konstitution IV, dessen Herstellung unter 5 beschrieben ist, ausgeführt, da dieser Farbstoff schon frühzeitig kristallin erhalten werden konnte. 500 mg der Substanz wurden mit 20 g Zinkstaub fein zerrieben, 1/10 der Mischung in einem Pyrexrohr von 6 mm Durchmesser und 30 cm Länge langsam auf Rotglut erhitzt und das Destillat im vorderen Ende des Rohres umsublimiert. Das Sublimat wurde dann mit Äther herausgelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers mehrmals umkristallisiert, bis der Smp. bei 144,5–145° konstant blieb. Ausbeute 2,5 mg. Analyse und Smp. deuten auf 9-Phenylfluoren (Smp. 145–148°). Aus den ätherischen Mutterlaugen mehrerer Ansätze konnte noch ein bei 112° schmelzendes Kristallisat der Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ isoliert werden, dessen Verhalten und dessen Analyse dem Fluoren (Smp. 114–115°) entsprechen:



21. *Molekulargewicht*. Auch für die Molekulargewichtsbestimmung wurde das Äthylaminlderivat der Struktur IV (Äthylammoniumsalz) gewählt, weil dieses für lange Zeit unter der Reihe der neuen grünen Farbstoffe das einzige sauber kristallisierte Produkt definierter Zusammensetzung war. Da nur kleine Mengen zur Verfügung standen, sollte eine Mikromethode angewandt werden. Bei der Methode von RAST²⁹⁾ ergab sich die Schwierigkeit der Erkennung des Smp. der Gemische mit Campher wegen deren tiefer Färbung. Die Salzkryoskopie³⁰⁾ war ebenfalls nicht anwendbar, weil der grüne Farbstoff beim Sättigen seiner wässrigen Lösung mit Na_2SO_4 ausgesalzen wurde.

Schliesslich wurden die Lösungen des Farbstoffes und einer Substanz bekannten Molekulargewichtes im gleichen Lösungsmittel miteinander ins Dampfgleichgewicht gebracht. Die Methode

²⁹⁾ K. RAST, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 1051, 3732 (1922).

³⁰⁾ G. PARISSAKIS & G. SCHWARZENBACH, Helv. 41, 2042 (1958).

ist bereits in mehreren Abarten beschrieben worden³¹⁾. Als Vergleichssubstanz diente nach mehreren Vorversuchen Brenzcatechinphthalein und als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (Sdp. 100°).

Aus Rohren von 13 mm lichter Weite wurde ein H-förmiges Gefäß fabriziert mit einem Querbalken von 30 mm und mit unten verschlossenen Schenkeln von 45 mm Länge (vom Querbalken aus gemessen), die sich 150 mm nach dem oberen, offenen Ende erstreckten. 26,1 mg Brenzcatechinphthalein ($M = 350$) und 40,7 mg Farbstoff (M gesucht) wurden in je ein Präparatenrohr von 10×40 mm eingewogen und etwa 0,5 ml Dimethylsulfoxid auf die beiden Gläser verteilt. Die Röhrchen wurden dann in die beiden Schenkel des H-Gefäßes eingesetzt, wobei sie dessen Wand nur an vier vorstehenden Glasnoppen berührten. Das derart beschickte H-Gefäß wurde jetzt in ein Kältebad getaucht, die herausragenden offenen Schenkel verjüngt und schliesslich nach Anlegen eines guten Vakuums abgeschmolzen. Nun wurde das Gefäß in einen Luftthermostaten von 80° gebracht und 5 Tage darin belassen. Während des Equilibrierens wurde mehrmals leicht geschüttelt, um die Lösungen in den beiden Gefässen zu homogenisieren. Im Verlaufe eines Tages wurde die Temperatur des Thermostaten dann kontinuierlich auf die Zimmertemperatur gebracht. Dieses langsame Abkühlen ist notwendig, um die Kondensation des Lösungsmittels aus der Dampfphase an den Wänden des H-Gefäßes zu verhindern und sie auf das Innere der Einsatzrörchen zu beschränken. Schliesslich wurden die beiden Schenkel aufgebrochen, die beiden Präparatenrörchen herausgenommen und gewogen. Das eine enthielt 151,6 mg Lösung (26,1 mg Brenzcatechinphthalein + 125,5 mg Dimethylsulfoxid) und das andere 189,5 mg (40,7 mg Farbstoff + 148,8 mg Lösungsmittel); die Differenz gegenüber dem eingebrachten Dimethylsulfoxid war beim Evakuieren verlorengegangen. Aus diesen Daten berechnet sich die Molalität der Brenzcatechinphthaleinlösung zur 0,593 Mole/kg und nach dem RAOUlt'schen Gesetz muss auch die Farbstofflösung diese Molalität aufweisen, womit man für dessen Molekulargewicht $M = 462$ erhält. Wiederholungen des Versuches ergaben die Werte 480 und 448 für M. Da der Farbstoff ein Salz ist, wird er in einem Lösungsmittel wie Sulfoxid als Ionenpaar vorliegen und dieses in geringem Ausmass in die Ionen zerfallen sein, was ein etwas zu niedriges Ergebnis für M erwarten lässt. Die Übereinstimmung mit dem Formelgewicht von 493 ist also befriedigend.

SUMMARY

Tetrahydroxytriphenylmethane compounds (aurine dyes and their reduction products) deriving from pyrocatechol are converted easily into deeply coloured substances which can be reduced to colourless leuco-compounds, the reduction and re-oxidation being thermodynamically reversible and furnishing a platinum electrode with a well defined potential. It is shown that these new dyes have the structure of dihydroxyfluorene quinones and diaminofluorene quinones; they are the first fluorene quinones ever described in literature. Several of these substituted fluorene quinones have been obtained in a pure, crystalline state and are characterized by analysis, UV. absorption spectra, IR.-spectra, acid-base indicator behaviour, their oxidation-reduction potential and their ability to form metal complexes.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

³¹⁾ G. BARGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 1754 (1904); Angew. Chem. 32, 66 (1929); E. BERL & O. HAFTER, Liebigs Ann. Chem. 478, 235 (1930); Mh. Chem. 53/54, 926 (1929); R. SIGNER, Liebigs Ann. Chem. 478, 246 (1930); J. B. NIEDERL, Science 92, 225 (1940); 100, 228 (1944).
