

Oxyazobenzolnatrium mit Chlorkohlensäureester dar; es stimmte mit dem Umlagerungsprodukt überein.

0.1226 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1585 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 727.5 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.

Gef. » 66.93, » 5.44, » 10.50.

194. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Konstitution der Phthaleinsalze.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Die Frage nach der Konstitution der Phthaleinsalze ist durch mehrere Untersuchungen der jüngsten Zeit in ein neues Stadium getreten. Im Juni v. J. machten A. G. Green und P. E. King ihre interessante Mitteilung über die Darstellung chinoider Ester des Phenol- und Hydrochinonphthaleins¹⁾, und vor wenigen Monaten erklärte A. Hantzsch auf Grund seiner Untersuchungen über isomere Äther und Salze der Nitrophenole die Existenz metachinoider Salze für erwiesen und damit die Bedenken gegen die chinoide Formulierung der Phthaleinsalze für beseitigt²⁾.

Die Entdeckung von Green und King ist insofern ein wichtiger Beitrag zur Beurteilung der Frage, als sie zum erstenmal beim Phenol- und Hydrochinonphthalein deutlich Tautomerie erkennen läßt. Zwar haben schon vor längerer Zeit R. Nietzki und E. Burckhardt chinoide Derivate des Phenolphthaleins dargestellt³⁾, aber sie wurden auf einem Umwege aus dem Phthalinester erhalten und konnten deshalb, wie schon früher betont wurde⁴⁾, nicht als Beweis für die Tautomerie des Phenol- und Hydrochinonphthaleins gelten. Green und King gewannen dagegen ihre Ester aus den Phthaleinen selbst, freilich nicht aus deren Salzen, sondern durch saure Alkylierung, und deshalb wird man auch dieses wertvolle Ergebnis nicht als sicheren Beweis für die chinoide Natur der Phthaleinsalze gelten lassen können.

Hantzsch hat nicht mit den Phthaleinen gearbeitet, aber er dehnt seine, an den Nitrophenolen gezogenen Schlüsse auf jene aus.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2365 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 339 [1907]; vergl. auch diese Berichte **39**, 1073, 1084, 3072, 3102 [1906].

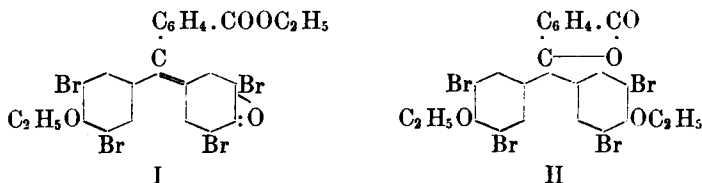
³⁾ Diese Berichte **30**, 175 [1897].

⁴⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2957 [1903].

Man wird dieser Übertragung eine gewisse Berechtigung zugestehen, aber andererseits es nicht überflüssig finden, sie, wenn irgend möglich, an der Erfahrung zu prüfen. Dies war die Absicht bei der Anstellung der im folgenden mitgeteilten Versuche:

Die *aci*-Nitrophenoläther wurden von Hantzsch dargestellt durch Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkyl unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, vor allem unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Wir wollten zunächst das Silbersalz des Phenolphthaleins der gleichen Umsetzung unterwerfen. Allein dieses schon von Baeyer dargestellte Salz, welches, frisch gefällt, eine gesättigt violette Farbe besitzt, schwärzt sich sehr leicht und wurde deshalb vorläufig zurückgestellt. Weniger empfindlich erwies sich das Silbersalz des Tetrabromphenolphthaleins. Wenn es möglich war, dasselbe mit Äthyljodid zu einem chinoiden Äther umzusetzen, so bot das noch den Vorteil, daß dieser Äther mit dem chinoiden Diäther von Nietzki und Burckhardt identisch sein mußte, was bei den charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers leicht festzustellen wäre.

Wir erhielten nun in der Tat auf diesem Wege Nietzkis chinoiden Diäther des Tetrabromphenolphthaleins (I):



Er ist im Gegensatz zu dem farblosen, lactoiden Äther (II) intensiv gelb, lagert sich aber — ebenso wie die chinoiden Nitrophenoläther — mit größter Leichtigkeit in die isomere Verbindung um, so daß wir ihn, ebenso wie offenbar Nietzki und Burckhardt, nicht ganz frei von dieser erhalten konnten.

Durch diesen Versuch ist zum erstenmal ein chinoides Phenolphthaleinderivat direkt aus einem Phthaleinsalze dargestellt worden. Dem Silbersalz muß doch wohl dieselbe Konstitution zugeschrieben werden wie den Alkalisalzen, und bei seiner Umsetzung mit Jodalkyl, die in Benzollösung bei Ausschluß von Wasser vor sich ging, ist eine intramolekulare Atomverschiebung nicht wahrscheinlich. Ob man daraus bestimmt auf die chinoiden Konstitution der Salze schließen oder welche Vorstellung man sich von ihrer Natur bilden will, darauf wollen wir heute nicht eingehen, sondern diese Erörterung verschieben, bis weitere Versuche, die uns jetzt noch beschäftigen, sicherere Schlüsse gestatten. Insbesondere scheint es uns wünschenswert, ent-

sprechende Derivate auch aus dem Hydrochinonphthalein zu erhalten, worüber wir hoffentlich bald berichten können.

Experimentelles.

Das nach Baeyers Vorschrift bereitete Tetrabrom-phenolphthalein wurde in etwas weniger als der berechneten Menge reiner Natronlauge gelöst und die rotviolette, von ungelöstem Phthalein abfiltrierte Lösung mit Silbernitrat gefällt. Das hellblaue Silbersalz wurde abfiltriert, gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es ist gegen die Wirkung der Luft und des Lichtes ziemlich widerstandsfähig, zersetzt sich aber bei 100°. — Das bisher noch nicht analysierte Salz wurde im Vakuumexsiccator auf konstantes Gewicht gebracht.

0.3131 g Salz, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, von dem abgeschiedenen Phthalein abfiltriert und mit Salzsäure gefällt, gaben 0.1047 g AgCl.

$C_{20}H_6O_4Br_4Ag_2$. Ber. Ag 25.5. Gef. Ag 25.7.

Zur Darstellung des Äthers wurde das völlig trockne Silbersalz in trockenem Benzol suspendiert, darauf die berechnete Menge mit Chlorcalcium getrocknetes Äthyljodid dazu gegeben. In der Kälte erfolgte die Umsetzung sehr langsam, auf dem Wasserbade in wenigen Minuten; das Ergebnis war in beiden Fällen dasselbe. Das Benzol färbte sich intensiv gelb, und das hellblaue Silbersalz verwandelte sich in Jodsilber. Die von diesem abfiltrierte Benzollösung wurde noch auf dem Wasserbade schnell eingeeengt und mit Ligroin bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen erstarrte dann die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt, erst auf Ton und darauf in einem mit Paraffin beschickten Exsiccator getrocknet.

Die Operation wurde mehrmals mit gleichem Erfolge wiederholt. Der erhaltene Äther schmolz meist bei 160—163°, in einem Falle bedeutend niedriger, zwischen 110° und 120°. Auch ein Produkt, bei dessen Darstellung jede Temperaturerhöhung vermieden worden war, schmolz bei 160—163°. Als man versuchte, die gelben Krystalle nach Nietzki aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, erfolgte Umlagerung in den lactoiden Äther. Derselbe wurde, übereinstimmend mit Nietzkis Angaben, in farblosen, bei 175° schmelzenden Nadeln erhalten.

Da der gelbe Äther, nach dem wechselnden Schmelzpunkte zu urteilen, noch nicht völlig rein zu sein schien, so wurde versucht, ihn durch Umkrystallisation noch weiter zu reinigen. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln ist er aber zu leicht löslich, nur aus Tetrachlorkohlenstoff wurden große, bei 63—65° schmelzende, schwefelgelbe

Nadeln erhalten, doch war es kaum möglich, diese zur Gewichtskonstanz zu bringen. Sowohl im Vakuumexsiccator über Paraffin, als in einem trocknen Luftstromen nahmen sie wochenlang an Gewicht ab, und als endlich die Konstanz nahezu erreicht war, zeigte der Schmelzpunkt 173° , daß Umlagerung in den lactoiden Äther eingetreten war. Die Krystalle hatten ihre Durchsichtigkeit verloren und waren viel heller geworden, besaßen aber immer noch einen Stich ins Gelbe. Hieraus, in Verbindung mit dem noch etwas zu niedrigen Schmelzpunkte, ist zu entnehmen, daß die Umlagerung nicht ganz vollständig war. — Auch als man versuchte, den Tetrachlorkohlenstoff durch rasches Schmelzen auf dem Wasserbade zu entfernen, zeigte der wieder erstarrte Körper bereits den Schmelzpunkt des lactoiden Äthers.

Das Verhalten der aus Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen, bei 60° schmelzenden Krystalle führte zu der Vermutung, daß in ihnen eine molekulare Verbindung des Äthers mit Tetrachlorkohlenstoff vorliegt. Das wurde denn auch durch die unten mitgeteilten Analysen bestätigt. Es blieb nun nichts anderes übrig, als den gelben Äther direkt, wie er aus der Benzol-Ligroin-Lösung erhalten worden war, zu analysieren. Ein bei 163° schmelzendes Produkt lieferte bei zwei Brombestimmungen nach Carius folgende Werte:

0.1814 g Sbst.: 0.1972 g AgBr. — 0.1749 g Sbst.: 0.1902 g AgBr.

$C_{24}H_{18}O_4Br_4$. Ber. Br 46.4. Gef. Br 46.3, 46.3.

Demnach war unser Äther rein in demselben Sinne wie Hantzschs *aci*-Nitrophenoläther, d. h. er konnte nur mit dem isomeren, durch Umlagerung entstandenen farblosen Äther vermischt sein. Wahrscheinlich war dies auch der Fall, und weder wir noch Nietzki werden diese Beimengung völlig ausgeschlossen haben. (Nietzki gibt den Schmelzpunkt seines gelben Diäthers zu 150 – 151° an.)

Außer durch längeres Aufbewahren, durch Schmelzen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol erfolgte die Umlagerung auch bei dem Versuche, den gelben Äther aus leichtflüchtigem Petroleumbenzin umzukrystallisieren. Darin löst er sich zuerst mit gelber Farbe, in wenigen Minuten aber scheidet sich der viel schwerer lösliche, farblose Äther aus. Ebenso wurde bei einem Versuche, den gelben Äther nach Nietzki durch verdünnte Schwefelsäure partiell zu verseifen, nur der isomere farblose Äther erhalten.

Auch von dem Umlagerungsprodukte wurden Analysen gemacht:

1. Farbloser Äther, erhalten durch Umkrystallisieren des gelben Äthers aus heißem, verdünntem Alkohol.

0.2108 g Sbst.: 0.2297 g AgBr.

2. Desgleichen durch Schmelzen des gelben Äthers.

0.1923 g Sbst.: 0.2070 g AgBr.

$C_{24}H_{18}O_4Br_4$. Ber. Br 46.4. Gef. Br 1. 46.4, 2. 45.8.

Auffallenderweise versagte bei beiden Äthern die Zeiselsche Äthoxylbestimmung, es wurden viel zu niedere Werte erhalten: aus dem gelben Äther 8 %, aus dem farblosen sogar nur 1.8 % OC_2H_5 , statt der berechneten 13.0 %. Ein Grund für diesen Mißerfolg war nicht aufzufinden.

Endlich analysierten wir noch den mit Tetrachlorkohlenstoff zusammen kristallisierten Äther. Die Halogenbestimmung nach Carius ergab:

0.2197 g Sbst.: 0.3954 g AgCl + AgBr. — 0.2544 g Sbst.: 0.4170 g AgCl + AgBr.

Aus diesen indirekten Analysen berechnet sich:

$C_{24}H_{18}O_4Br_4 \cdot CCl_4$.	Ber.	$C_{24}H_{18}O_4Br_4$	81.8,	CCl_4	18.2.
	Gef.	»	73.2 79.2,	»	26.8 20.8.

Danach enthalten die aus Tetrachlorkohlenstoff anschließenden, bei 60° schmelzenden Krystalle offenbar 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff, verwittern aber sehr leicht an der Luft, während sie andererseits den letzten Rest Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich schwer verlieren.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein Irrtum in unserer zweiten Abhandlung über die Konstitution der Phthaleinsalze berichtigt, auf welchen uns seinerzeit Hr. F. Ullmann freundlichst aufmerksam machte. Am Schlusse dieser Abhandlung¹⁾ waren Versuche über Verätherung, bezw. Veresterung des Phenols und der Benzoesäure unter verschiedenen Bedingungen mitgeteilt; nach zweien derselben sollte Phenol durch Methylsulfat oder Äthylbromid auch ohne Gegenwart von Alkali in Anisol, bezw. Phenetol übergeführt werden (Verätherung des Phenols, Versuch III und VII). Beide Versuche wurden durch Hrn. Dr.-Ing. E. Hartmann je zweimal wiederholt, wobei in der Tat keine Äther erhalten wurden. Als dagegen die beiden ersten Versuche mit Phenol und Benzoesäure wiederholt wurden, erhielt man im wesentlichen wieder die damals mitgeteilten Ergebnisse: aus 25 g Phenol 20 g Anisol, und aus 20 g Benzoesäure 12 g Methylbenzoat. — Außerdem sei bemerkt, daß Hr. Ullmann schon früher Phenol mittels Methylsulfat in Anisol übergeführt hat, und zwar mit nahezu theoretischer Ausbeute²⁾. Unsere Absicht war aber nicht, eine gute Methode zur Darstellung von Phenoläthern aufzusuchen, sondern die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie sich überhaupt bilden.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **38**, 1331 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **327**, 114 [1903].