

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

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Wie wir bereits vorläufig mitteilten ¹⁾, haben wir einen gelb gefärbten, chinoiden Diäthyläther des Phenol-phthaleins aus dem Kaliumsalze dargestellt. Dieses Salz erhielten wir durch Auflösen überschüssigen Phthaleins in Kalilauge und Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit. Es stellt eine sehr hygroskopische, tiefrote Masse dar, welche sich in Wasser mit der bekannten carmoisinroten Farbe der Phenolphthaleinsalze löst. Da ein solches Salz bisher noch nicht analysiert wurde, so bestimmten wir den Kaliumgehalt in einem bei 130° getrockneten Präparat.

0.3268 g Sbst.: 0.1454 g K_2SO_4 . — 0.2151 g Sbst.: 0.0940 g K_2SO_4 .

$C_{20}H_{12}O_4K_2$. Ber. K 19.8. Gef. K 19.9, 19.6.

Das Natriumsalz, welches auf gleiche Weise bereitet und bei 130° getrocknet war, ergab folgende Zahlen:

0.2800 g Sbst.: 0.1138 g Na_2SO_4 . — 0.2983 g Sbst.: 0.1179 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{12}O_4Na_2$. Ber. Na 12.7. Gef. Na 13.1, 12.8.

Das Natriumsalz gleicht dem Kaliumsalz, es ist fast schwarz gefärbt und zeigt metallischen Glanz, wie ein Anilinfarbstoff. Die wäßrige Lösung ist in der Farbe der des Kaliumsalzes gleich.

Zur Darstellung des Äthers wurde das scharf getrocknete Kaliumsalz in trockenem, thiophenfreiem Benzol suspendiert, trockenes Äthylbromid im Überschuß hinzugefügt und im Rohr 2 Tage lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Die stark gelb gefärbte Benzollösung wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltriert, darauf mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schied sich ein gelber Körper zuerst ölig ab, der aber allmählich krystallinisch wurde. Er schmolz zwischen 98—104°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin stieg der Schmelzpunkt allmählich, offenbar unter Umlagerung in den isomeren, lactoiden Äther. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man sofort weiße, perlmutterartig glänzende Blättchen des lactoiden Äthers, welche nach einigem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 118—120° zeigten. Auch beim Umkrystallisieren aus Petroleumbenzin erfolgte Umlagerung in den lactoiden Äther. Erhitzt man Phenolphthalein-kalium und Äthylbromid, statt in Benzol, in alkoholischer Lösung, so erhält man direkt den lactoiden Äther.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3603 [1907].

Analyse des chinoiden Äthers. 0.2059 g Sbst.: 0.5814 g CO₂, 0.1116 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.2186 g AgJ.

C₂₀H₁₂O₂(OC₂H₅)₂. Ber. C 77.0, H 5.9, OC₂H₅ 24.1.
Gef. » 77.0, » 6.0, » 20.5.

Zur Vergleichung haben wir noch den lactoiden Äther nach Haller und Guyot¹⁾ dargestellt. Phenolphthalein wurde mit Äthyljodid und alkoholischem Kali, beides im Überschuß, mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Unter Abscheidung von Jodkalium wurde die anfangs tiefrote Lösung hellrot. Auf weiteren Zusatz von Äthyljodid und Kali wurde sie schließlich nach einigem Kochen völlig entfärbt, darauf vom Jodkalium abfiltriert, Alkohol und Jodäthyl zum größten Teil verdampft. Um etwa gebildeten sauren Äther zu trennen — der aber nicht entstanden war —, wurde dann mit Sodalösung versetzt und mit Äther geschüttelt. Beim Abdunsten des Äthers blieb eine weiße Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, perlmutterglänzende Blättchen lieferte. Schmp. 118—120° (Haller und Guyot gaben den Schmelzpunkt zu 122° an).

Analyse des lactoiden Äthers. 0.1696 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 0.2417 g AgJ.

C₂₀H₁₂O₂(OC₂H₅)₂. Ber. C 77.0, H 5.9, OC₂H₅ 24.1.
Gef. » 76.4, » 5.8, » 22.0.

Bei der Analyse der isomeren Tetrabromphenol-phthalein-äthyläther war uns die Äthoxylbestimmung nach Zeisel nicht gelungen²⁾. Hr. Hans Meyer machte uns darauf aufmerksam, daß dies vielleicht an der Schwerlöslichkeit der Verbindung gelegen hat, welche einen Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Eisessig erforderlich macht³⁾. Er zitiert dabei sein Werk über Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, in welchem diese Vorsichtsmaßregel auf S. 494 in der Tat angegeben ist. Sie war uns wohl nur deshalb entgangen, weil sie sich in einem Abschnitte findet, der die Überschrift trägt »Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen«, was auf unseren Fall nicht zutrifft.

Wir haben nun die Äthoxylbestimmung mit unseren Äthern unter den a. a. O. empfohlenen Bedingungen wiederholt und erhielten jetzt mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

I. Farbloser, lactoider Äther. 0.1303 g Sbst.: 0.0896 g AgJ.

II. Gelber, chinoider Äther. 0.1220 g Sbst.: 0.0832 g AgJ.

C₂₀H₈Br₄O₂(OC₂H₅)₂. Ber. OC₂H₅ 13.0. Gef. OC₂H₅ I. 13.2, II. 13.1.

In unserer vorläufigen Notiz machten wir auch kurze Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen, die wir mit den Alkalisalzen

1) Compt. rend. **120**, 296 [1895].

2) Diese Berichte **40**, 1441 [1907].

3) Ibid. 2432.

des Phenol-phthaleins, des Hydrochinon-phthaleins und des Fluoresceins angestellt haben. Diese Untersuchungen wurden inzwischen mehrfach wiederholt und ferner auf die Alkalisalze des Tetrabrom-phenol-phthaleins und des Eosins ausgedehnt.

Zur Herstellung der Lösungen wurde $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge mit überschüssigem Phthalein unter häufigem Schütteln mehrere Stunden stehen gelassen und dann filtriert. Die Lösungen wurden durch Natronkalkröhren gegen Kohlensäure geschützt. Zur Beleuchtung diente ein Auerbrenner, dessen Licht durch eine Sammellinse auf den Spalt des Spektroskopes geworfen wurde. Alle Lösungen wurden in denselben planparallelen Glastrog gebracht. Dicke der Flüssigkeitsschicht 11 mm. Auch sonst war die Aufstellung des Apparates bei allen Beobachtungen genau dieselbe.

Die ersten Messungen wurden an den $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen gemacht und diese dann mit frisch destilliertem Wasser so lange verdünnt, als der Absorptionsstreifen noch sichtbar war. Für jede Konzentration wurden durch direkte Beobachtung mit dem Auge die Grenzen des Absorptionsstreifens festgestellt und in Skalenteilen unseres Spektrometers notiert. Zur Eichung der Skala dienten uns die Spektren des Wasserstoffs, Heliums und Thalliums. Auch photographische Aufnahmen der Spektren wurden gemacht, wobei eine Bogenlampe als Lichtquelle diente; sie waren aber viel weniger deutlich und wir haben sie deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Beim Phenol-phthalein, Fluorescein und Eosin war der Absorptionsstreifen der $\frac{1}{10}$ -n. Lösung noch einseitig nur nach dem Rot begrenzt, während er sich andererseits ins Ultraviolett hinein erstreckte. Das Tetrabrom-phenol-phthalein zeigte schon in $\frac{1}{10}$ -n. Lösung zweiseitig begrenzte Absorption, während die $\frac{1}{10}$ -n. Hydrochinon-phthaleinlösung noch gar kein sichtbares Licht hindurchließ.

Die Verdünnungen wurden in folgenden Verhältnissen vorgenommen. $\frac{1}{10}$ -n = 1 : 10; dann 1 : 100 ($\frac{1}{100}$ -n); 1 : 200; 1 : 400; 1 : 800 usw. in Potenzen von 2. Nur beim Phenolphthalein war zwischen 1 : 10 und 1 : 100 noch die Verdünnung 1 : 20 eingeschaltet.

Bei den verschiedenen Lösungen konnte die Absorption innerhalb folgender Verdünnungsgrenzen beobachtet werden:

Phenol-phthalein	1 : 10 bis 1 : 1600
Tetrabrom-phenol-phthalein . . .	1 : 10 » 1 : 400
Hydrochinon-phthalein	1 : 10 » 1 : 1600
Fluorescein	1 : 10 » 1 : 25600
Eosin	1 : 10 » 1 : 204800

Für die graphische Darstellung wurden statt der Verdünnungen die Konzentrationen zugrunde gelegt. Um nicht zu kleine Zahlen zu erhalten, wurden diese mit 10^6 multipliziert. Für die ursprüngliche $\frac{1}{10}$ -n. Lösung ist danach einzusetzen: 100000; die höchste Verdünnung

der Eosinlösung entspricht der Konzentration 4.9. In das Diagramm sind dann als Ordinaten die Logarithmen der mit 10^6 multiplizierten Konzentrationen eingetragen; also für $1/10$ -n: $\log 100000 = 5$; für $1/100$ -n: $\log 10000 = 4$ usw. Abszissen: die Grenzen des Absorptionsstreifens in Wellenlängen $\mu\mu$.

Zur besseren Orientierung lassen wir für das Eosin die Verdünnungen, die Konzentrationen, die zugehörigen Logarithmen und die beobachteten Grenzen des Absorptionsstreifens folgen. Für die übrigen Beobachtungsreihen wird es genügen, die beiden letzten Kolonnen anzuführen, welche die Grundlage für die graphische Darstellung bilden.

Eosin.

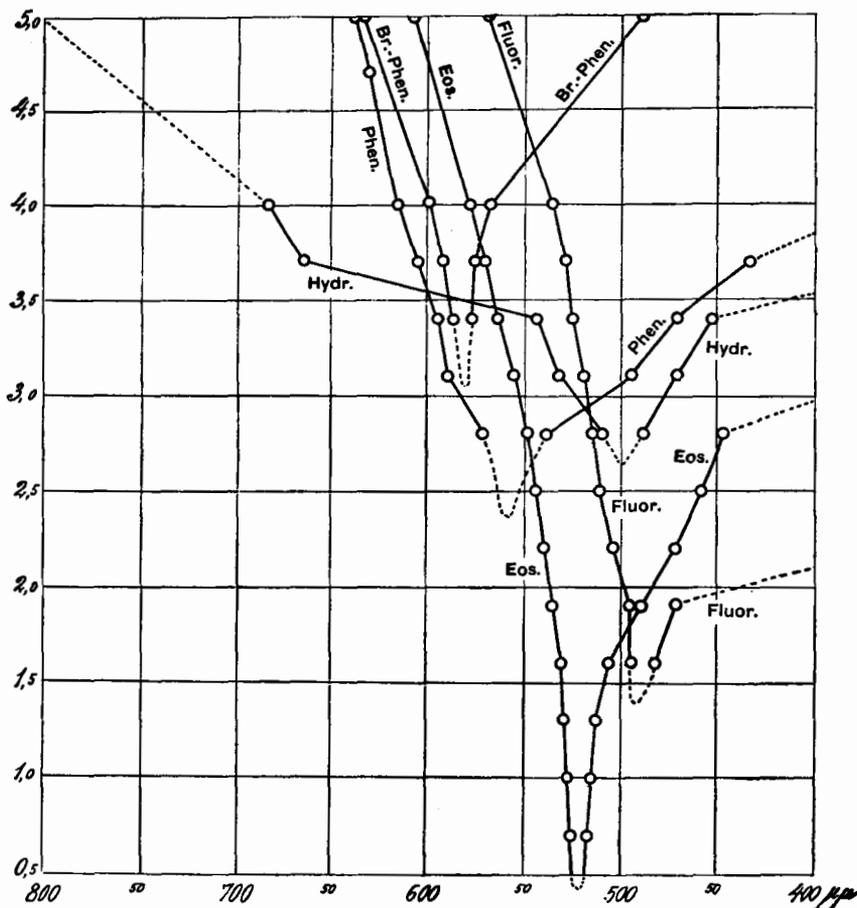
Verdünnung	Konzentr. $\times 10^6$	Log.	Absorpt. $\mu\mu$
1: 10	100000	5	606—Ultr.
1: 100	10000	4	577—Ultr.
1: 200	5000	3.7	570—Ultr.
1: 400	2500	3.4	563—Ultr.
1: 800	1250	3.1	555—Ultr.
1: 1600	625	2.8	549—447
1: 3200	312.5	2.5	543—458
1: 6400	156.2	2.2	539—471
1: 12800	78.1	1.9	535—481
1: 25600	39.1	1.6	530—506
1: 51200	19.6	1.3	528—512
1: 102400	9.8	1.0	526—514
1: 204800	4.9	0.7	525—516

Log.	Fluorescein	Phenolphthalein ¹⁾	Hydrochinonphthalein	Tetrabromphenolphthalein
5	568—Ultr.	639—Ultr.	Ultr. Rot—Ultr. Viol.	634—488
4	535—Ultr.	615—Ultr.	683—Ultr.	600—568
3.7	528—Ultr.	603—434	664—Ultr.	592—575
3.4	525—Ultr.	595—471	543—453	587—577
3.1	519—Ultr.	587.5—494	533—471	
2.8	514—Ultr.	570—539	509—488	
2.5	510—Ultr.			
2.2	504—Ultr.			
1.9	494—471			
1.6	494—481			

Die unerwartete Ähnlichkeit im Verlaufe der Spektralkurven bei den 5 untersuchten Phthaleinen hat einen der Gründe beseitigt, welche uns früher verhinderten, den Salzen des Phenolphthaleins dieselbe

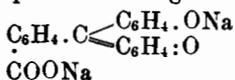
¹⁾ Beim Phenolphthalein noch: Verd. 1:20 = Konz. 50000. Log. 4.7. Absorpt.: 631—Ultr.

chinoide Konstitution zuzuschreiben, wie denen des Fluoresceins. Die sehr beträchtlichen, zunächst ins Auge fallenden Farbunterschiede der beiderseitigen Salze beruhen offenbar nicht, wie wir früher glaubten, auf völlig verschiedener Konstitution, sondern sie sind gradueller



Natur, wie sie sich ähnlich, wenn auch selten so stark, auch sonst bei verschiedenen Gliedern derselben Farbstoffgruppe finden.

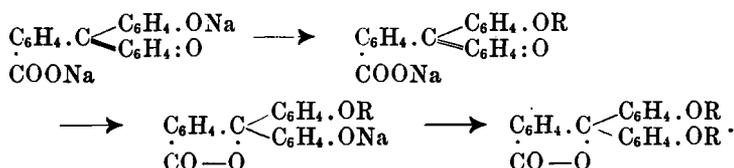
Damit sind aber noch nicht alle Schwierigkeiten beseitigt. Wenn in der alkalischen Phenolphthaleinlösung nur das chinoide Salz



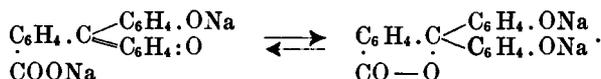
enthalten ist, so versteht man nicht ohne weiteres, wie bei alkalischer Alkylierung die Diäther entstehen können. Denn unter diesen Be-

dingungen wird schwerlich die Carboxylgruppe verestert, wie noch durch besondere Kontrollversuche nachgewiesen wurde ¹⁾ Man sollte deshalb als Ergebnis der alkalischen Alkylierung nicht Diäther, sondern Monoäther erwarten. Einen solchen erhielten wir aber nur ein einziges Mal, als wir das neutrale Alkalisalz des Phenolphthaleins bei Abwesenheit überschüssigen Alkalis mit Jodmethyl behandelten ²⁾. Aber auch in diesem Falle hatte sich daneben noch Diäther gebildet.

Vielleicht könnte man aus der Schwierigkeit herauskommen, indem man annimmt, daß sich in der Tat zuerst der chinoiden Monoäther bildet — bezw. dessen Alkalisalz —, daß dieser sich aber so gleich in den lactoiden Monoäther umwandelt, welcher dann durch weitere Alkylierung in den lactoiden Diäther übergeht:



Näherliegend erscheint uns aber die Annahme, daß die alkalische Phenolphthaleinlösung, neben überwiegend vorhandenem chinoidem, rot gefärbtem Salze, auch eine gewisse, wenn auch vielleicht sehr kleine Menge des farblosen lactoiden Salzes enthält, daß diese Salze sich in einander umwandeln können und sich innerhalb der Lösung im Gleichgewichte befinden:



Es würden sich dann zunächst aus dem lactoiden Salze die beständigen lactoiden Äther bilden; da hierdurch das lactoide Salz verschwindet, so muß sich nach dem Massenwirkungsgesetze ein Teil des chinoiden Salzes in das lactoide umwandeln, dieses wird wieder ätherifiziert usw., bis der Prozeß sein Ende erreicht hat.

Für diese Auffassung spricht, wie uns scheint, die früher mitgeteilte Tatsache, daß die neutrale rote Lösung eines Phenolphthaleinsalzes durch Zusatz von Alkohol entfärbt wird ³⁾. Offenbar wird dadurch die Ionisation zurückgedrängt und infolgedessen ein Teil des chinoiden, stärker ionisierten Salzes in das lactoide, vermutlich nur wenig ionisierte, zum größeren Teil hydrolysierte Salz umgewandelt.

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **38**, 1332 [1905].

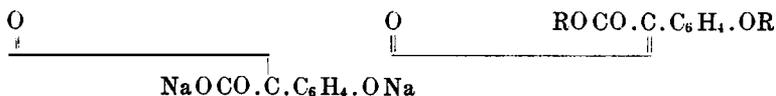
²⁾ ibid. 1328.

³⁾ R. Meyer, Jahrb. d. Chem. **9**, 404 [1899]; diese Berichte **36**, 2951 [1903].

Die Darstellung gefärbter, offenbar chinoider und sehr labiler Äther aus dem Kaliumsalze des Phenolphthaleins und aus dem Silber- salze des Tetrabromphenolphthaleins¹⁾ schien uns zunächst mit der chinoiden Auffassung der Phthaleinsalze befriedigend übereinzustimmen. Die rote Farbe der letzteren schrieben wir den Phthalein- ionen zu, die gelbe der chinoiden Äther dagegen den undissoziierten Molekeln dieser Verbindungen. Hierin sind wir durch die neuesten Untersuchungen von A. Hantzsch über die Unveränderlichkeit der Farbe konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Bildung von Al- kalisalzen und von Ionen²⁾ wieder zweifelhaft geworden. Nach den- selben hätte die Ionisation auf die Farbe gar keinen Einfluß, und man sollte erwarten, daß die chinoiden Äther und die chinoiden Salze ein und desselben Phthaleins nicht nur überhaupt gefärbt sind, sondern daß sie, wenigstens annähernd, dieselbe Farbe haben.

Man könnte zur Erklärung der Farbenverschiedenheit an Hydrat- bildung in der Lösung der Alkalisalze denken, aber hiergegen spricht die Tatsache, daß die trocknen, wasserfreien Alkalisalze des Phenol- phthaleins nicht die gelbe Farbe des chinoiden Äthers, sondern die- selbe dunkelrote Farbe besitzen wie ihre Lösungen.

Weiter könnte man an eine Verschiedenheit in der räumlichen Anordnung der Atome denken, wie sie Hantzsch für seine beiden Reihen gefärbter Nitrophenolsalze angenommen hat³⁾. In unserem Falle könnte man die Konfiguration der Äther und der Alkalisalze des Phenol- phthaleins beispielsweise durch folgende Symbole darstellen, in denen der horizontale Strich den chinoiden Benzolkern bedeutet:



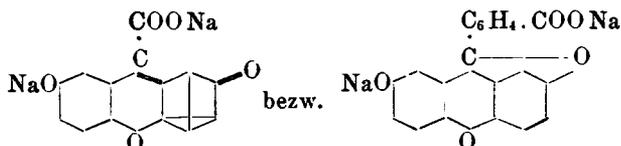
Diese Überlegung soll nur zeigen, daß man sich überhaupt eine Vorstellung von der Farbenverschiedenheit der chinoiden Äther und der Alkalisalze bilden kann, ohne den Anspruch zu machen, damit eine wirkliche Lösung der Frage gegeben zu haben. Schließlich könnte vielleicht auch dieser Unterschied nur ein gradueller sein, wie der zwischen den Salzen des Phenolphthaleins und des Fluoresceins. Der spektrometrische Nachweis würde sich aber in diesem Falle wohl schwer führen lassen, da die Äther und die Salze nicht in demselben Lösungsmittel untersucht werden könnten.

¹⁾ R. Meyer und K. Marx, diese Berichte **40**, 1437, 3603 [1907] und diese Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **41**, 1216 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 330 [1907].

Eine gewisse Unklarheit herrscht auch noch über das Oxim des Phenolphthaleins und sein Reduktionsprodukt. Hierauf denken wir noch zurückzukommen.

Was schließlich die Salze des Hydrochinonphthaleins betrifft, so scheint uns die metachinoide Formulierung derselben



gegenwärtig der beste Ausdruck der Tatsachen zu sein; insbesondere nach den Ergebnissen der vorstehenden Abhandlung, welche die Existenz eines wahren Metachinons, wie wir glauben, wenigstens wahrscheinlich gemacht haben.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

416. Richard Meyer und Karl Witte: Kondensationsprodukte des Hydrochinons.

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Vor kurzem hat P. Schorygin¹⁾ eine Mitteilung gemacht über die Kondensation der Aldehyde mit Phenolen, insbesondere von Hydrochinon mit Benzaldehyd¹⁾. Die letztere Reaktion haben wir schon vor mehr als zwei Jahren studiert, kamen aber, vermutlich in Folge abweichender Versuchsbedingungen, zu wesentlich andern Ergebnissen²⁾. Über diese soll im Folgenden kurz berichtet werden.

10 g Hydrochinon wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und zunächst nur wenige Tropfen Benzaldehyd zugefügt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit rot und es begann die Ausscheidung feiner Krystallnadelchen. Sie wurden abgesaugt, der Lösung wieder einige Tropfen Benzaldehyd zugefügt, erwärmt, abgesaugt, und diese Operation mehrmals wiederholt, bis sich harzige Massen abschieden. Setzt man die theoretische Menge Benzaldehyd — 1 Mol auf 2 Mol Hydrochinon — auf einmal zu, so erhält man nur eine harzige Masse, aus der sich keine Krystalle isolieren lassen. In jedem Falle waren

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. **39**, 1094; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 824.

²⁾ K. Witte, Dissert. Braunschweig 1906.