

Annahme<sup>1)</sup>, daß Guajol ein sekundärer Alkohol ist, ohne allerdings nach dem oben Gesagten die (aus der Esterifikationsgeschwindigkeit, Zinkstaub- und Xanthogenat-Reaktion gefolgerte) tertiäre Natur<sup>2)</sup> auszuschließen.

Versuche, tertiäre Hydroxyle sauerstoffreicherer Körper wie Pinakon, Terpin, Fenchon-pinakon,  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure, Benzilsäure mit Chromsäure zu verestern, haben zu keinen bemerkenswerten Resultaten geführt.

Einige hydroaromatische Vertreter sekundärer Alkohole, wie Cyclohexanol, Menthol, Fenchylalkohol, Borneol und Isborneol, gaben mit Chromtrioxyd gelb- bis tiefrote Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen, doch schieden sich immer nach wenigen Sekunden massenhaft braunrote Flocken als Zeichen völliger Zersetzung ab.

Auch Phenole wurden herangezogen. Eine Thymol-Lösung wurde lebhaft blau (Chinhydron?), eine Eugenol-Lösung reduzierte das Chromtrioxyd, ohne Farbe anzunehmen.

Die vorliegende Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Namentlich soll auch unter den anorganischen Säuren Umschau gehalten werden, ob sich diese oder jene in ihrem Verhalten gegen alkoholisches Hydroxyl der Chromsäure an die Seite stellen läßt.

#### 47. P. Schestakoff und Th. Nocken:

##### Über die Konstitution der Bisazo-phenolphthaleine und der gefärbten Phenolphthalein-Salze.

[Aus dem Chem. Laboratorium des Polytechn. Instituts zu St. Petersburg.]  
(Eingegangen am 8. Januar 1914.)

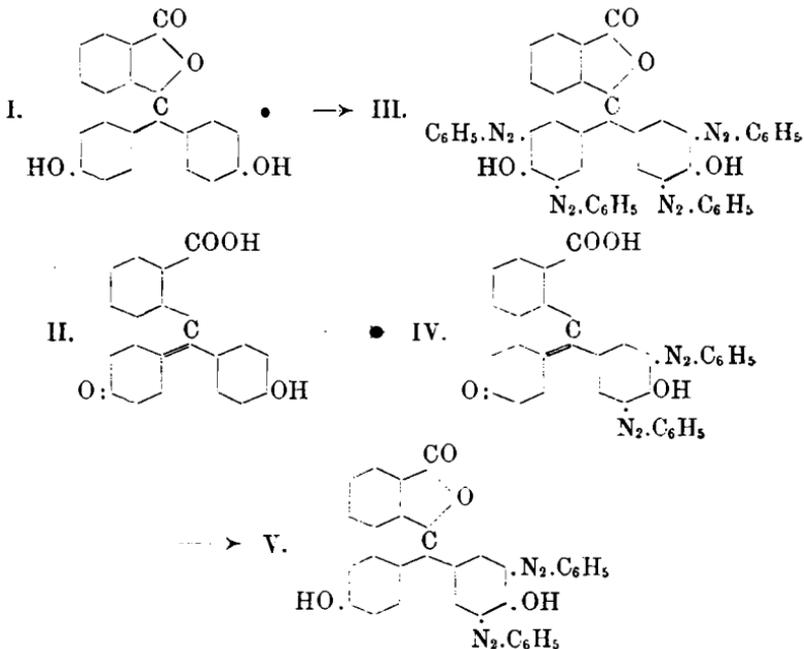
Bis jetzt sind die Bemühungen, aus gefärbten Lösungen der Phenolphthalein-Salze Derivate seiner Chinonform abzuscheiden und derart direkte Hinweise für ihre Anwesenheit in diesen Lösungen beizubringen, nicht von Erfolg gekrönt worden. Infolge Störung des Gleichgewichts zwischen der Chinon- und Lactonform wurden stets Derivate der Lactonform erhalten, welche im allgemeinen viel stabiler sind als ihr vermutetes Chinon-Isomeres. Aus dieser Stabilität erklärt sich wohl auch, warum die Methoden, welche bekanntlich beim Studium anderer tautomerer Verbindungen, z. B. des Acetessigesters, der  $\beta$ -Diketone, Pyrazolone u. a., gute Dienste geleistet haben, zur Abscheidung der Bimetall-Chinonform der Phthaleine ungeeignet waren. Es sind übrigens bis jetzt zu dem genannten Zwecke ausschließlich Reagenzien benutzt worden, die mit den Sauerstoffatomen der Phtha-

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, ebenda III, 239.

<sup>2)</sup> A. Gandurin, B. 41, 4362 [1908].

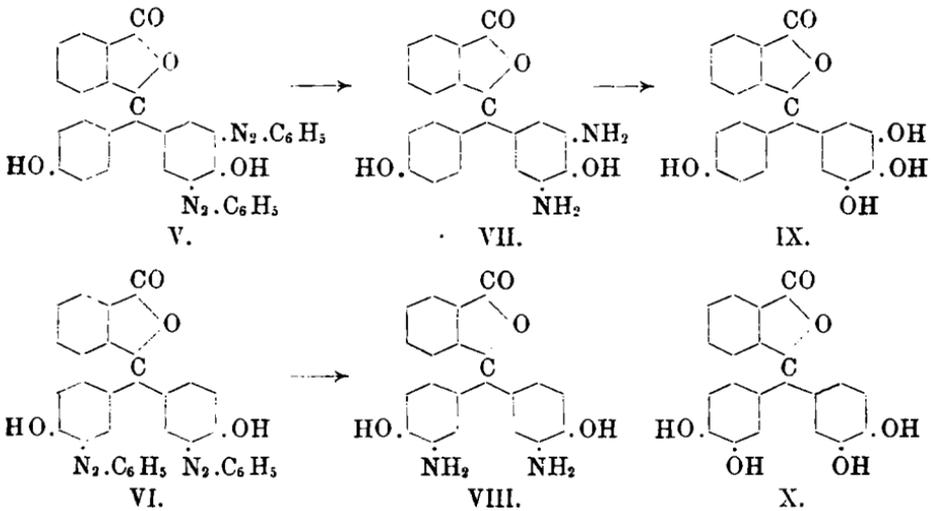
leinsalze in Wechselwirkung treten konnten — nämlich mit der Phenol-, Lacton- oder Chinon-Gruppe, d. h. mit denjenigen Molekelbestandteilen, deren Umlagerung die Struktur der tautomeren Form bestimmt. Ganz natürlich wird unter solchen Bedingungen das Chinon-Lacton-Gleichgewicht in der Lösung gestört, und die Reaktion verläuft in Richtung der Bildung des stabileren Lactonringes. Positive Ergebnisse mit der Chinonform könnten nur bei Benutzung solcher Reagenzien gezeitigt werden, die bloß die Wasserstoffatome im Phenol- oder Chinonringe substituieren und mit den Sauerstoffgruppen gar nicht reagieren; ferner ist es notwendig, daß diese Substitution in alkalischer Lösung sich vollzieht und möglichst schnell verläuft.

Allen diesen Forderungen genügen die Diazoniumsalze, die bloß mit den Phenolkernen der Phthaleine in Kupplung treten; da ihre *para*-Stellungen substituiert sind, so müssen nach den Kupplungsregeln die Azogruppen in *ortho*-Stellung zu den Phenol-Hydroxylen treten. Somit ist bei Einwirkung eines Überschusses des Benzoldiazoniums auf eine alkalische Phenolphthalein-Lösung, falls sie beträchtliche Mengen des Bimetall-Lacton-Salzes (I) enthält, die Bildung von Tetrazo-phenolphthalein (III) zu erwarten; falls wir es jedoch mit der Chinonform (II) zu tun haben, so müßte sich ein Bisazo-phenolphthalein bilden, in dem die beiden Azogruppen sich im selben Phenolkern befinden (IV in alkalischer Lösung und V in freiem Zustand):



Die Versuche haben erwiesen, daß bei der Kupplung zu etwa 40% Bis-benzolazo-phenolphthalein (Strukturformel V) entsteht, das nur von der Bimetallchinon-Form herrühren konnte; es ist uns nicht gelungen, andre Azoverbindungen aus dem Reaktionsprodukt in reinem Zustande zu isolieren.

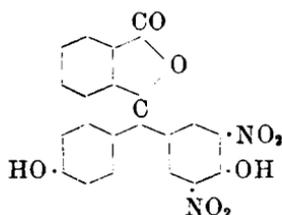
Ähnliche Verbindungen (hat unlängst B. Oddo<sup>1)</sup>) durch Behandlung von Phenolphthalein mit diazotiertem *p*-Toluidin und *o*-Nitrilanilin dargestellt. Der Verfasser hält die von uns angegebene Strukturformel für wenig wahrscheinlich und sieht in seinen Produkten Lactonform-Derivate, in welchen die Azogruppen sich in verschiedenen Phenolkernen befinden (VI). Zugunsten einer solchen Struktur der Bisazo-Verbindungen werden von Oddo keine Beweise beigebracht. Wir haben sie daher zur Bestimmung der Azogruppen-Stellung durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Diamine (VII oder VIII) und Phenole (IX oder X) übergeführt:



Als Produkt dieser Umwandlungen entstand ein Phthalein von der Strukturformel IX, d. i. Pyrogallol-phenolphthalid, und nicht Pyrocatechin-phthalein (X); somit besitzen sowohl die von uns, als auch von Oddo dargestellten Bisazo-phenolphthaleine nicht die ihnen von letzterem zugeschriebene Struktur VI, konnten also auch nicht aus der Lactonform der Phenolphthalein-Salze entstanden sein. Das aus Bisazo-phthaleinen erhaltene Diamino-phenolphthalein ist identisch mit dem bei Reduktion von Dinitro-phenolphthalein entstehenden.

<sup>1)</sup> G. 43, II, 175-190.

Letztere Verbindung wurde von Gattermann<sup>1)</sup> durch Behandlung einer Lösung von Phenolphthalein in Eisessig mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten; die Stellung der Nitrogruppen in der Phthalein-Molekel wird von Gattermann nicht angegeben. B. Oddo vermutet, daß sie, ebenso wie die Azogruppen, sich in verschiedenen Phenolkernen befinden, und somit die Phenolform der Phthaleine nitriert wird. Wie jedoch von K. Mayer und A. Hantzsch<sup>2)</sup> gezeigt worden ist, geht das Lacton-phthalein und seine Derivate bei Gegenwart von starken Mineralsäuren in das Oxoniumsalz der Chinonform über, aus welchem die Entstehung einer Dinitroverbindung, die die Nitrogruppen in verschiedenen Phenolkernen enthält, recht unwahrscheinlich ist. Die oben angeführten Umwandlungen stehen damit in vollkommenem Einklang; sie zeigen, daß das Dinitro-phenolphthalein von Gattermann nach folgendem Schema aufgebaut sein muß:



Bis-benzolazo-phenolphthalein (Formel V).

Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man zu einer Lösung von 1 Gewichtsteil Phenolphthalein und 1 Tl. Natronlauge in 10 Tln. Wasser unter Abkühlen und Umrühren Benzoldiazoniumchlorid in solchen Mengen zusetzt, daß auf 1 Mol. Phthalein 2 Mol. Anilin kommen. Die klare Lösung wird darauf durch Salzsäure zerlegt, der hierbei ausgeschiedene gelbbraune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100—110° bis zum vollständigen Entwässern getrocknet; die zusammengebackene, fast schwarze Masse wird zerkleinert und mit Benzol extrahiert; letzteres wird abdestilliert und der Rückstand 2—3-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält etwa 40 % der theoretischen Ausbeute an Bis-benzolazo-phenolphthalein in Form einer gelben, krystallinischen, bei 189—190° schmelzenden Substanz. In Wasser ist es unlöslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und andren Lösungsmitteln; die alkalischen Lösungen sind leuchtend rot gefärbt.

0.1601 g Sbst.: 0.4281 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1424 g Sbst.: 13.40 ccm N (18.4°, 777 mm).

<sup>1)</sup> B. 32, 1131 [1899].

<sup>2)</sup> B. 40, 3479 [1907].

$C_{32}H_{22}O_4N_4$ . Ber. C 73.00, H 4.18, N 10.65.  
Gef. » 72.95, » 4.00, » 10.88.

Die kryoskopische Molekelgewichts-Bestimmung in Benzollösung ergab für 0.619 g Sbst. in 50 ccm Lösungsmittel eine Schmelzpunktniedrigung von  $0.128^\circ$ .

Ber. M 526. Gef. M 540.

Beim Erwärmen mit Zinn in salzsaurer oder mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung geht das Bis-benzolazo-phenolphthalein in das Diamin über, welches beim Diazotieren in Dioxy-phenolphthalein, genauer in Pyrogallol-phenolphthalein übergeht. Da hierbei nicht Pyrocatechin-phthalein entsteht, so muß das Bisazo-phenolphthalein die oben angeführte Strukturformel besitzen.

#### Diamino-phenolphthalein (Formel VII)

entsteht beim Behandeln der heißen, alkalischen Bis-benzolazo-phenolphthalein-Lösung mit Natriumhydrosulfit, das in kleinen Mengen in die Lösung eingeführt wird, bis letztere sich entfärbt. In reinerem Zustande wird dieser Stoff bei Behandlung von Bis-benzolazo-phenolphthalein mit einem geringen Überschuß von Zinn und Salzsäure erhalten. Das Zinn wird mittels Schwefelwasserstoffs aus der Lösung entfernt und das Diamin durch Soda und essigsaures Natrium in Form eines hellgrauen, fast farblosen Pulvers abgeschieden. Ein ebensolches Produkt ist von Gattermann<sup>1)</sup> durch Reduktion des Dinitro-phenolphthaleins erhalten worden. Seine Eigenschaften sind von letzterem, sowie auch von B. Oddo<sup>2)</sup> beschrieben worden, und werden daher von uns nicht angeführt. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, daß Diamino-phenolphthalein sich in Alkalien unter intensiver Blaufärbung löst. Die Versuche haben gezeigt, daß diese Verbindung ebenso empfindlich gegen Alkalien und Säuren ist, wie das Phenolphthalein selbst; als Indicator kann sie daher letzteres vollkommen ersetzen, besonders in Fällen, wo rot- oder braungefärbte Lösungen (z. B. bei der Fettanalyse) zu titrieren sind.

#### Pyrogallol-phenolphthalid (Formel IX).

Das Phthalein der angegebenen Struktur wird aus dem beschriebenen Diamin durch Zersetzung seiner Diazoverbindungen erhalten. Diazotiert wird in üblicher Weise, z. B. durch Einwirkung von theoretischen Mengen  $NaNO_2$  auf die salzsaure Diamino-phenolphthalein-Lösung. Die Zersetzung des erhaltenen Diazoniumsalzes stößt bei Innehaltung der üblichen Bedingungen der Reaktion von Sandmeyer

<sup>1)</sup> B. 82, 1132 [1899].

<sup>2)</sup> G. 43, 175—190.

auf bedeutende Schwierigkeiten, wie sie bekanntlich auch bei andren o-Oxy-diazoverbindungen beobachtet werden. Der Zersetzungsprozeß verläuft jedoch ganz glatt, wenn er in wäßriger Kupfersulfat-Lösung (1 Tl.  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq}$  auf 1 Tl.  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>) bewerkstelligt wird. In die siedende Kupfersulfat-Lösung wird allmählich in geringen Mengen unter ständigem Umrühren die Diazoniumsalz-Lösung gegossen; hierbei scheidet sich ein Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Man erhält einen gelbbraunen, stickstofffreien, hygroskopischen Stoff, der über  $300^\circ$  schmilzt. In Alkalien löst er sich mit kirschroter Farbe. Es ist uns nicht gelungen, ihn in vollständig reinem, farblosem und krystallisiertem Zustande zu erhalten. Er scheint nicht sehr beständig zu sein; beim Aufbewahren, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, dunkelt er nach. Sein Tetraacetyl-Derivat wurde in reinem Zustande hergestellt; es bildet sich beim Kochen des Stoffes mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat. Beim Verdünnen mit Wasser fällt eine dunkle, harzige Masse aus, die in Alkohol löslich ist und durch Kochen der Lösung mit Blutlaugenkohle gereinigt wird. Die entfärbte alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag abermals in heißem Alkohol gelöst; beim Abkühlen scheidet sich der Stoff in Form von farblosen Flocken, Schmp.  $84-86^\circ$ , ab. In krystallinischem Zustande wird er aus wäßrigem Alkohol abgeschieden, der eine geringe Menge des Stoffes gelöst enthält; dann schmilzt er bei  $145^\circ$ . Das so dargestellte Acetylderivat ist in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Benzol und andren Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit Alkalien wird es verseift, die Lösung färbt sich rot und durch Säuren wird Pyrogallol-phenolphthalein in Form eines gelben Niederschlags abgeschieden.

Die Acetylzahl, bestimmt durch Verseifung der Substanz mit titrierter alkoholischer Alkalilösung, wurde zu 430 mg Kalilauge gefunden, was auf Anwesenheit von vier Acetylgruppen hinweist; die Analyse ergab:

0.0765 g Sbst.: 0.1823 g  $\text{CO}_2$ , 0.0300 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{78}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ . Ber. C 64.86, H 4.25.

Gef. » 64.99, » 4.36.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 167211, Kl. II, 1903.