

bindung, die nicht vergärbar ist, aus meiner Gärungstheorie vollständig aus. Ich konnte selbstverständlich nicht in einer vorläufigen Mitteilung, die ohnedies über das in den »Berichten« übliche Maß herausgewachsen ist, alle Arbeiten und Theorien berücksichtigen und besprechen. Das wird von mir in einer folgenden Mitteilung an anderer Stelle geschehen.

145. Bernardo Oddo: Über die Konstitution der Bisazophenolphthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins.

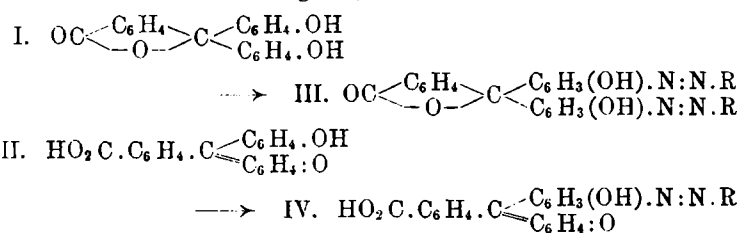
3. Mitteilung über Phthaleine¹⁾.

(Eingegangen am 2. März 1914.)

In meiner zweiten Arbeit über die Konstitution der Phthaleine und ihrer Derivate prüfte ich die verschiedenen Formeln, welche den Alkalisalzen des Phenolphthaleins zur Erklärung des Farbwechsels erteilt worden sind, mittels einer bisher auf diesem Gebiete noch nicht angewandten Methode, nämlich durch Kupplung mit Diazoniumsalz.

Ich betonte besonders den diagnostischen Wert eines derartigen Reagens, welches lediglich auf die Kernwasserstoffe einwirkt und den Rest des Moleküls unverändert läßt, und dessen Einwirkung sich bei einer Reaktionstemperatur von 0° vollzieht.

Ausgehend von den beiden am meisten in Betracht kommenden Formeln, der Lactonformel (I) und der Chinonformel (II), bemerkte ich, daß man je nach der Zahl der in den beiden tautomeren Formeln enthaltenen Phenol-Hydroxyle entweder eine Bisazoverbindung (III) oder eine Monoazoverbindung (IV) zu erwarten hätte:



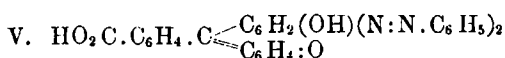
Nicht ausgeschlossen war dabei, daß sich je nach dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Alkali und Phthalein sowie nach der Verdünnung Mono- und Bisazokörper gleichzeitig bilden konnten, entsprechend einem etwa vorhandenen Gleichgewichtszustand zwischen lactoide und chinoide Form.

¹⁾ Frühere Mitteilungen s. G. 42, II, 204 [1912]; 43, II, 175 [1913].

Die ersten Versuche führte ich mit Benzoldiazoniumchlorid aus. Die damit erhaltenen Resultate sind in der Laureatsarbeit von Fräulein Maria Cagnoni beschrieben und im Universitäts-Sekretariat in der Herbstsitzung 1912 niedergelegt worden. Veröffentlicht habe ich dagegen die mit den Diazoniumsalzen des *p*-Toluidins und des *o*-Nitranilins erhaltenen Resultate. Ich hatte schon beobachtet, daß man bei Abänderung der Reaktionsbedingungen mit Benzoldiazoniumsalz ein Produkt erhielt, das viel niedriger schmolz als die bereits als Disazokörper erkannte Verbindung, nämlich bei 154° statt 234—235°. In meiner Mitteilung heißt es ausdrücklich: »Ich habe übrigens das Studium des Kupplungsproduktes aus Benzoldiazoniumsalz größtenteils vollendet, verschiebe aber die Veröffentlichung, weil ich mich dieser das einfachste aromatische Radikal enthaltenden Kombination vorzugsweise bedienen möchte, um zu zeigen, in welcher Weise bei Änderung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Alkalinität die Reaktionsprodukte variieren können.«

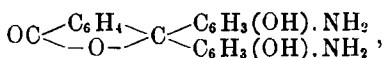
In dem veröffentlichten Teile habe ich gezeigt, daß bei der üblichen Verdünnung, bei Anwendung von zwei Molekülen Alkali und zwei Molekülen Diazoniumsalz auf ein Molekül Phenolphthalein und Erhaltung der Alkalinität während des Zusatzes des Diazoniumsalzes immer Bisazoverbindungen erhalten werden. Diesen war daher die Formel III zuzuerteilen, und dem Phenolphthalein unter den Bedingungen des Versuches daher die Lactonformel I.

Ich unterließ indessen nicht, auch die Möglichkeit, daß die beiden Azogruppen in einen und denselben Benzolkern getreten wären, gemäß der Formel:



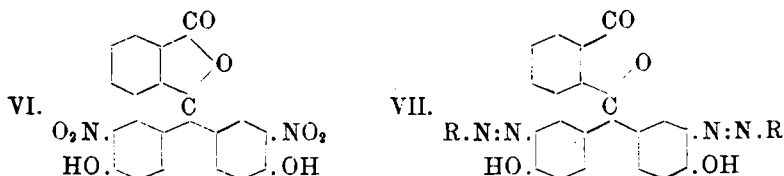
in Erwägung zu ziehen. Ich hielt diese Formel aber für wenig wahrscheinlich, weil nichts zu ihren Gunsten anzuführen war und weil ich in Harmonie mit Formel III aus meinen Produkten stets Diacetylderivate erhielt, während Formel V ein Monoacetylderivat erwarten ließ.

Ich stützte die Formel III noch durch Reduktion der Bisazoverbindung mittels Phenylhydrazins nach dem Verfahren von G. Oddo und E. Puxeddu¹⁾. Ich erhielt so das Diamino-phenolphthalein:



¹⁾ G. 35, II, 598 [1905].

welches sich als identisch erwies mit der aus Dinitro-phenolphthalein (VI) durch Reduktion mit Zinnchlorür erhaltenen Verbindung. Hiernach ergab sich für die Konstitution meiner Bisazoverbindungen der Ausdruck VII; die Azogruppen sind *ortho*-ständig auf die beiden



Phenolkerne verteilt, in denen die *para*-Stellung zum Phenolhydroxyl durch den Methan-Kohlenstoff besetzt ist.

Wie angekündigt, habe ich meine Arbeit in dem genau vorgezeichneten Sinne fortgesetzt. Mit Erstaunen finde ich daher sechs Monate nach meiner Veröffentlichung in Heft 2 der diesjährigen Berichte (S. 331) eine Arbeit über diesen von mir noch nicht erschöpften Gegenstand.

Die Abhandlung der HHrn. P. Schestakow und Th. Nocken hat denselben Titel wie vorliegende Mitteilung. Die Autoren beschäftigen sich nicht nur mit der Herstellung von Verbindungen, die von mir in meiner oben zitierten Mitteilung über Phthaleine behandelt werden; sie setzen vielmehr auch (was mich mehr interessiert) als Zweck der Arbeit auseinander, was ich schon ausgesprochen hatte und was die wesentliche Absicht meiner Versuche darstellt. Diese meine Ausführungen waren den Autoren nicht unbekannt, wie aus den zahlreichen Zitationen nach dem Original¹⁾ hervorgeht.

Die Autoren übersehen auch, daß das Kupplungsprodukt aus Phenolphthalein und Benzoldiazoniumsalz von mir bereits erhalten worden war; sie stellen es wie auf Grund eigener Überlegung dar und behandeln diese Reaktion, welche vor mir niemals zur Ermittlung der Konstitution der Phthaleinsalze benutzt worden ist und welche vor den früher benutzten andren Reaktionen Vorteile bietet, wie ihre eigene Sache.

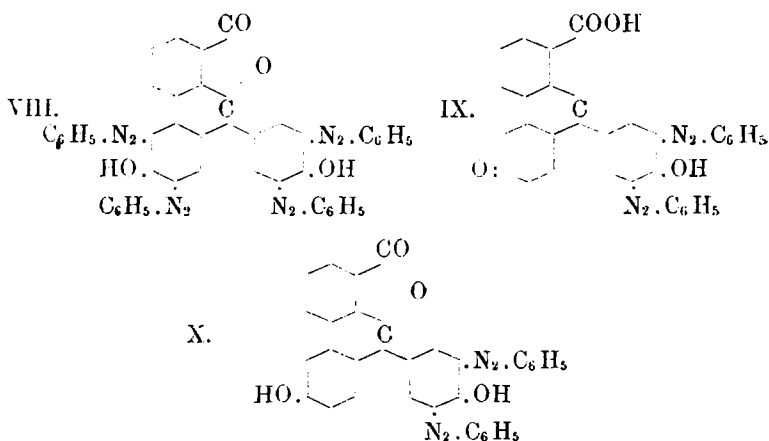
Hier und da suchen sie eine kleine Modifikation anzubringen, wie sogleich bemerkt sei, und wie sich aus den Widersprüchen innerhalb ihrer Arbeit ergibt, ohne jeden Erfolg.

Es sei jetzt Punkt für Punkt besprochen.

Die Autoren sagen wörtlich: ». . . da ihre *para*-Stellungen substituiert sind, so müssen nach den Kupplungsregeln die Azogruppen

¹⁾ Es sei auch noch bemerkt, daß auch in dem Referat des Chemischen Zentralblattes 1913, II, 1305 sowohl der allgemeine Plan als auch die noch nicht abschließende Form meiner Abhandlung deutlich ausgedrückt wird.

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 enthält, die Bildung von Tetrazo-phenolphthalein (VIII) zu erwarten; falls wir es jedoch mit der Chinon-Form zu tun haben, so müßte sich ein Bisazo-phenolphthalein bilden, in dem die beiden Azogruppen sich im selben Phenolkern befinden (IX in alkalischer Lösung und X in freiem Zustand):



Die Versuche haben erwiesen, daß bei der Kupplung zu etwa 40% Bisbenzoloazo-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.«

Vom Standpunkt ihrer Voraussetzung aus hätten die Autoren versuchen müssen, wenigstens die Möglichkeit der Entstehung von Tetraazo-phenolphthaleinen, von denen ich keinen Vertreter beschrieben hatte, zu erweisen; sie mußten also, wie sie auch in Aussicht genommen hatten, einen Überschuß des Diazoreagens anwenden. Statt dessen ergibt sich aus dem experimentellen Teil, daß das von ihnen benutzte Verhältnis zwischen Phenolphthalein und Diazoniumsalz nicht mindestens 1:4 (wie der Überschuß erfordert hätte), sondern 1:2, d. h. das von mir angewandte Verhältnis gewesen ist.

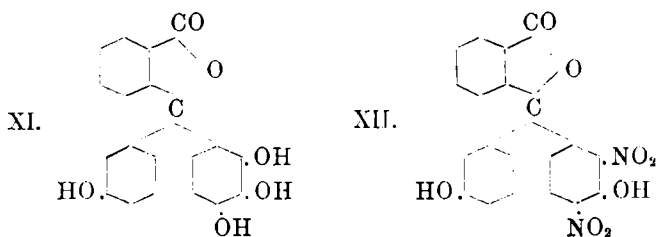
Damit fällt ihre ganze, auf die Nichtbildung der Tetrazo-Verbindung gegründete Beweisführung, und es bleibt die bloße Wiederholung übrig.

Dasselbe gilt für das zweite, auf der Reduktion der Bisazokörper beruhende Kriterium, da auch dieses schon von mir herangezogen worden war. Statt des Phenylhydrazins jedoch, welches mir sofort

ein reines Produkt in bester Ausbeute geliefert hat, verwenden die Autoren (nach erfolglosem Versuche mit Hydrosulfit) Zinn und Salzsäure; sie geben indessen weder die Ausbeute an, noch bringen sie irgend eine Garantie für die Reinheit ihres Produktes bei. Der von mir gegebenen Beschreibung des Diamins fügen sie gar nichts Neues hinzu.

Der einzige neue, experimentelle Beitrag wäre der Ersatz der beiden NH_2 -Gruppen durch OH nach der Sandmeyerschen Reaktion. Sie erhalten so allerdings ein stickstoffreies, gelbbraunes Produkt, das sie aber auf keine Weise zu krystallisieren oder zu reinigen vermögen. Sie geben an, daß es oberhalb 300° schmilzt, ohne die Temperatur näher zu bezeichnen. Sie stellen ein Acetylderivat dar, das in amorphem Zustand bei $84\text{--}86^\circ$, krystallinisch bei 145° schmelzen und 4 Acetylgruppen enthalten soll. Bei der Verseifung liefert es einen gelben, amorphen Niederschlag, den die Autoren ohne Beweis für den Ausgangskörper halten.

Aus derartigen Versuchen glauben die Autoren schließen zu dürfen, daß sie das Pyrogallol-phenolphthalein der Formel XI erhalten,



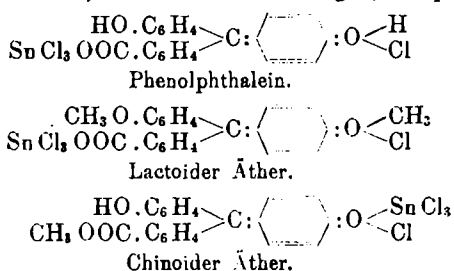
und damit für die Bisazoverbindungen die unsymmetrische Formel X erwiesen haben. In der Eile versäumen sie indessen anzugeben, daß sich die alkalische Lösung ihres angeblichen Pyrogallol-phenolphthaleins nicht wie diejenige des gewöhnlichen Pyrogallols an der Luft bräunt.

Zum Schluß betrachten die Autoren das Dinitro-phenolphthalein. Sie sagen, daß nach K. Meyer und A. Hantzsch¹⁾ das Phenolphthalein und seine Derivate sich in Gegenwart starker Mineralsäuren in Oxoniumsalze der Chinonform verwandeln. Man hätte nun erwarten sollen, daß sie irgend eine der möglichen chinoiden Formeln aufstellten. Statt dessen vergessen sie die Prämisse und halten sich ohne weiteres für berechtigt, dem Dinitro-phenolphthalein die unsymmetrische Lactonformel XII zuzuerteilen.

Aber auch abgesehen von dieser Unstimmigkeit, hat die Arbeit von Meyer und Hantzsch mit der vorliegenden Frage gar nichts zu tun. Sie behandelt vielmehr die Additionsverbindungen, welche

¹⁾ B. 40, 3479 [1907].

das Phenolphthalein mit einigen Metallsalzen, z. B. AlCl_3 und SnCl_4 bildet. Da es sich gezeigt hatte, daß sowohl der vermutete lactoide Dimethyläther des Phenolphthaleins wie auch der chinoide Dimethyläther mit den genannten Salzen Doppelverbindungen zu geben vermögen, und daß diese analoge Absorptionsspektren liefern, schlossen Meyer und Hantzsch, daß alle sauren Verbindungen des Phenolphthaleins chinoide Formeln haben, die SnCl_4 -Verbindungen, beispielsweise:



Was hat dies alles mit der Substitution in den beiden Kernen zu tun?

Ich bemerke schließlich, daß die Eigenschaften des von den Autoren dargestellten Bisbenzolazo-phenolphthaleins mit den von mir beobachteten nicht übereinstimmen. Dies kann nicht wundernehmen. Bei der Reaktion zwischen 2 Molekülen Diazoniumsalz und 1 Molekül Phenolphthalein haben die Autoren nur 1 Mol. Alkali angewandt. Ihr Produkt schmilzt bei $189-190^\circ$, das meinige bei $234-235^\circ$. Neben letzterem erhielt ich, wie oben erwähnt, ein andres Produkt vom Schmp. 151° , welches noch näher untersucht wird.

Es läßt sich nicht einmal ein Vergleich der beiderseitigen Resultate durchführen, weil die Autoren bei ihrem hastigen Arbeiten nicht einmal das Acetylderivat dargestellt haben, welches ich schon vor 2 Jahren in schönen, glänzenden, orangeroten Krystallen vom Schmp. 204° erhalten und aus welchem ich durch Hydrolyse die Ausgangssubstanz zurückerhalten habe.

Aus Vorstehendem werden die Autoren hoffentlich ersehen, daß sie keinerlei neue Betrachtung oder Beobachtung demjenigen hinzugefügt haben, was ich über die Konstitution der Disazoverbindungen und der alkalischen Lösungen des Phenolphthaleins veröffentlicht habe, und sie werden es hoffentlich mir überlassen, meine Untersuchungen nach der bereits vorgezeichneten Methode und mit dem Aufwande an Mühe und Zeit, welchen der Gegenstand erfordert, fortzusetzen.

Pavia, Kgl. Universitäts-Institut für allg. Chemie, Februar 1914.