

untersucht. Bevor diese Lücke ausgefüllt ist, wollen wir die Diskussion darüber noch aufschieben.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate scheinen uns zwar in vieler Beziehung interessant, bleiben aber notwendigerweise unvollständig, so lange sie nicht durch die optische Untersuchung der freien Basen und der Acetylderivate ergänzt worden sind. Wir behalten uns also die Fortsetzung in der angedeuteten Richtung einstweilen vor, ebenso die optische Untersuchung der Hydroxylderivate, auch der Aposafrazone, Azoxone und Azthione und deren Salze.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität.

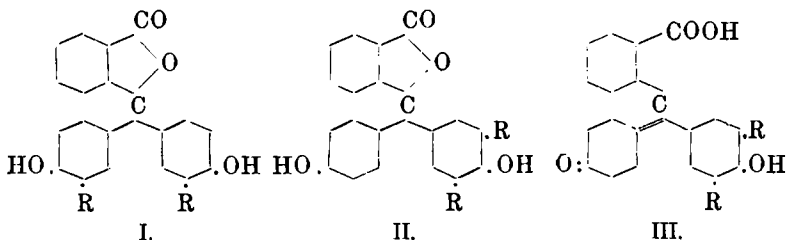
Mülhausen i. E., Org. Lab. d. höh. Chemieschule, 9. Mai 1914.

271. P. Schestakoff und Th. Nocken:

Zu der Abhandlung von B. Oddo: »Über die Konstitution der Bisazophthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins.«

(Eingegangen am 28. Mai 1914.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit ¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß bei Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf gefärbte alkalische Phenolphthalein-Lösungen Bisazo-phenolphthalein gebildet wird, und haben die Ansicht geäußert, daß beim normalen Verlaufe dieser Reaktion die Bildung der Verbindungen I oder II ($R = .N_7.C_6H_5$) zu erwarten ist.



Die letzte von ihnen (II) konnte sich nur aus dem Chinon-bimetaltsalze des Phenolphthaleins bilden, die erste und andre theoretisch möglichen Azoverbindungen (tri- und tetrazo-) dagegen nur aus der Lactonform, und endlich konnte aus beiden Formen ein Monoazo-phenolphthalein entstehen.

Um nachzuweisen, welche von beiden Formeln unserem Bisazo-phenolphthalein zukommt, haben wir zu dem entsprechenden Diamin

¹⁾ B. 47, 331 [1914].

reduziert und die Aminogruppen des letzten nach Sandmeyer durch Hydroxyle ersetzt. Als Produkte solcher Umwandlungen konnten nur zwei Phthaleine mit 4 Hydroxylen entstehen, und zwar müßte aus der symmetrischen Verbindung I das längst bekannte und in letzterer Zeit von R. Meyer und H. Pfotenhauer¹⁾ genau untersuchte Brenzcatechin-phthalein sich bilden, und aus der Verbindung II das noch unbekannte Pyrogallol-phenolphthalein ($R = OH$).

Es wurde von uns festgestellt, daß diese Umwandlung ein Tetraoxy-phthalein liefert, welches sich vom Brenzcatechinphthalein unterscheidet und darum als Pyrogallolphthalein betrachtet werden muß. Unser Bisbenzolazo-phenolphthalein besitzt also die unsymm. Strukturformel II. — Weiter haben wir hingewiesen, daß bei seiner Reduktion ein Diamin entsteht, das mit dem aus den Bisazoverbindungen von B. Oddo²⁾ und dem Dinitro-phenolphthalein von Gattermann³⁾ entstehenden identisch ist, und daß darum alle diese Verbindungen die gleiche unsymmetrische Stellung der Stickstoffradikale und nicht die ihnen von Oddo zugeschriebene Stellung besitzen.

Diese Beobachtungen und Betrachtungen liegen unserer Arbeit zugrunde; durch sie wird ihr Zweck bestimmt und die Bedeutung der Diazoniumsalze als Reagens auf das Vorliegen der Chinonform des Phenolphthaleins in alkalischer Lösung erwiesen.

Mit Erstaunen haben wir eine neue Abhandlung des Hrn. Oddo⁴⁾ gelesen, die sich damit beschäftigt, uns der Prioritätsverletzung zu beschuldigen und zu beweisen, daß in unserer Arbeit nicht nur nichts Neues und Selbständiges, sondern auch nichts Vertrauenswürdiges enthalten ist, da seines Erachtens unsere Untersuchungen zu eilig und nach dem Erscheinen der Abhandlung des Hrn. Oddo angestellt sind.

Letztere Beschuldigung wird hinfällig schon durch Gegenüberstellen der Veröffentlichungstermine. Die Abhandlung des Hrn. Oddo ist in der Gazz. chim. Ital. Ende August des verflossenen Jahres abgedruckt und im Chem. Zentralblatt im Oktober desselben Jahres referiert worden. Unsere Arbeit ist in der folgenden Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft im November mitgeteilt und bedeutend später in diesen Berichten veröffentlicht worden. Wie in der ausführlichen Mitteilung in den Berichten, so ist auch in der Notiz über den Sitzungsbericht⁵⁾ auf die Mängel der Arbeit von Oddo hingewiesen.

Aus Raummangel sehen wir von der Beantwortung derjenigen Entgegnungen des Hrn. Oddo ab, die auf einer uns unbekanntem, im

¹⁾ B. 40, 1442 [1907].

²⁾ G. 43, 175—190.

³⁾ B. 32, 1132 [1899].

⁴⁾ B. 47, 967 [1914].

⁵⁾ Ж. 45, 1864.

Sekretariat der Universität zu Pavia liegenden Arbeit fußen. Wir übergehen auch diejenigen, die das Wesen unserer Arbeit nicht tangieren, und deren Unzulänglichkeit klar zutage liegt (z. B. die Hinweise, daß wir keine genaue Beschreibung des bereits von Gattermann und Oddo beschriebenen Diamins geben, nicht die Ausbeuten angeben, denen Oddo aus unerfindlichem Grunde eine besondere Bedeutung beimißt u. a. m.).

Hr. Oddo sagt, daß aus den Eigenschaften des von uns dargestellten Tetraoxy-phthaleins nicht geschlossen werden kann, daß es Pyrogallol-phenolphthalein vorstellt, und spricht seine Verwunderung darüber aus, daß seine alkalische Lösung sich nicht wie die Pyrogallollösung an der Luft bräunt. Hierbei hat Oddo ganz außer acht gelassen, daß unsere Tetraoxyverbindung entweder als Pyrogallolphthalein oder als Brenzcatechinphthalein aufgefaßt werden muß, und hierbei haben wir festgestellt, daß es kein Brenzcatechinphthalein sein kann. Darin, daß die alkalische Pyrogallol-phenolphthalein-Lösung im Gegensatz zur Pyrogallollösung sich nicht bräunt, erblicken wir nichts anomales. Pyrogallolphthalein ist doch nicht Pyrogallol, und es ließen sich viele Beispiele dafür beibringen, wie sehr sich die Eigenschaften der Verbindungen in ihren Derivaten ändern.

In unserer Abhandlung haben wir darauf hingewiesen, daß die von Oddo zugunsten der symm. Struktur (Formel I) seiner Bistolnol- und Bisnitrobenzol-azophenolphthaleine angeführten Argumente durchaus nicht beweiskräftig sind. Trotzdem besteht Oddo in seiner neuen Abhandlung wieder auf ihrer symm. Struktur und führt seine früheren Argumente ins Feld, ohne etwas Neues hinzuzufügen. Er stützt sie nur darauf, daß die unsymm. Form die Chinonstruktur (Formel III, $R = .N_2.C_6H_5$) besitzt und daher mit Essigsäureanhydrid Monoacetylderivate geben müßte, während eine Diacetylverbindung erhalten wird, welche den symm. Lactonformeln entspricht. Er glaubt, daß dadurch erwiesen ist, daß bei Reduktion seiner Bisazoverbindungen Diamine entstehen, die mit den von Gattermann aus Dinitrophenolphthalein erhaltenen identisch sind. Weitere Argumente bringt Hr. Oddo nicht bei, und uns bleibt es ganz unverständlich, auf welchen Gedankengang er zum Schluß gelangt, daß die unsymm. Bisazophenolphthaleine in freiem Zustande Chinonstruktur (III) besitzen müssen. Eine solche Annahme ist nicht nur willkürlich, sondern auch irrig. Die Darstellung des Diacetylderivats kann auch unter keinerlei Umständen als Hinweis auf eine symm. Anordnung (I) der Azogruppen angesehen werden. Das unsymm. Lacton-Bisazo-phenolphthalein besitzt ja auch zwei Hydroxylgruppen. Daraus, daß die Diamino-phthaleine identisch sind, folgt nur, daß Azo- und Nitrogruppen dieselbe Stellung

im Phthalein-Molekül besitzen, weiter nichts. Welches aber ihre Stellung, d. h. ob sie in demselben (II) oder in verschiedenen (I) Benzolkernen sich befinden, bleibt unbekannt, da die Stellung der Nitrogruppen im Dinitro-phenolphthalein vor der Veröffentlichung unserer Abhandlung noch nicht festgestellt war.

Hr. Oddo bespricht wohl unsere Arbeit »Punkt für Punkt«, bleibt jedoch die Antwort auf diese Entgegnungen schuldig, während sie die Bedeutung seiner Abhandlung stark beeinträchtigen, da sie ja dann nur eine Beschreibung der Darstellung unbekannter Präparate enthält.

Aus allen Entgegnungen des Hrn. Oddo geht hervor, daß er die Grundlagen und das Resultat unserer Arbeit nicht ganz richtig verstanden hat. Hieraus erklärt sich auch z. B. seine Bemerkung über die von uns angegebene Struktur des Dinitro-phenolphthaleins von Gattermann. Um zu erklären, warum beim Nitrieren beide Nitrogruppen in einen Benzolkern treten und unsymm. Dinitro-phenolphthalein entsteht, haben wir darauf verwiesen, daß nach Gattermann die Nitroverbindung aus in Eisessig suspendiertem Phenolphthalein mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure dargestellt wird; in Gegenwart von starken Mineralsäuren geht, wie K. H. Meyer und A. Hantzsch¹⁾ in ihrer ausführlichen Arbeit festgestellt haben, das Phenolphthalein in das Oxoniumsalz der Chinonform über, und somit wird nicht die Lactonform des Phthaleins nitriert, welche zwei vollkommen gleiche Benzolkern mit Phenolhydroxylen enthält, sondern die Chinonform, deren Molekel einen Kern mit dem Phenolhydroxyl und einen Chinonkern enthält. Es ist daher vollkommen natürlich, daß beide Nitrogruppen in einen dieser Kerne treten unter Bildung des unsymm. Dinitro-phenolphthaleins (Formel II, $R = .NO_2$). Darauf bemerkt Oddo, daß »die Arbeit von Meyer und Hantzsch nichts mit der vorliegenden Frage zu tun hat«, rekapituliert eine Stelle der Abhandlung und gibt die chemischen Formeln der Oxoniumsalze des Phenolphthaleins mit $SuCl_4$, welche von Meyer und Hantzsch aus sauren Lösungen abgeschieden und dann untersucht worden sind. Diesen Passus beschließt er mit der Frage: »was hat dies alles mit der Substitution in den beiden Kernen zu tun?«

Der Zusammenhang ist jedoch so deutlich, daß es wohl kaum übermäßiger Anstrengungen bedarf, um ihn zu finden.

Hr. Oddo findet, daß, wenn in Gegenwart starker Mineralsäuren das Phenolphthalein Chinonstruktur besitzt, auch das aus ihm dargestellte Dinitro-phenolphthalein dieselbe Struktur besitzen muß, während wir das angeblich vergessen und uns »ohne weiteres für berech-

¹⁾ B. 40, 3472 [1907].

tigt halten, dem Dinitro-phenolphthalein die unsymm. Lactonformel zuzuerteilen«.

Wir haben schon auf den Fehler verwiesen, in welchen Oddo verfällt, indem er dem freien unsymm. Bisazo-phenolphthalein die Chinonformel zuschreibt. Wie sich erweist, ist das nicht ein zufälliger Fehler; Hr. Oddo nimmt an, daß auch das unsymm. Dinitro-phenolphthalein eine ebensolche Struktur besitzen muß. Unverständlich bleibt es, worauf Hr. Oddo seine Behauptung stützt, daß in Fällen, wo die Chinonform mit Diazoniumsalzen gekuppelt, oder wo sie nitriert wird, nur solche Azo- oder Nitro-phthaleine entstehen, die in freiem Zustande gleichfalls Chinonstruktur besitzen? Dieses ist um so wunderlicher, als der Verfasser selbst dem freien Phenolphthalein und seinem symm. Bisazo- und Dinitro-Derivate die Lactonform zugesteht. Warum müssen denn die unsymmetrischen Verbindungen Chinonstruktur besitzen?

Hr. Oddo sagt, daß er vor uns auf die diagnostische Bedeutung der Diazoniumsalze beim Studium der Struktur des Phenolphthaleins hingewiesen hat. Er läßt hierbei außer acht, daß wir diese Bedeutung ganz verschieden auffassen. Er ist der irrigen Ansicht, daß die Diazoniumsalze bei Einwirkung auf die Chinonform des Phenolphthaleins Derivate geben müssen, die auch in Chinonform isoliert werden, und bestimmt die Struktur der erhaltenen Verbindungen durch Acetylieren, d. h. nach einer Methode, deren Unzulänglichkeit in Fällen, wie der gegebene (bei Störung des Chinon-Lacton-Gleichgewichts) erkannt ist. Diese Annahmen und diese Strukturbestimmungsmethode ergeben stets Diacetyl-lacton-Derivate, ganz unabhängig davon, welche der Phenolphthalein-Formen in alkalischer Lösung mit dem Diazoniumsalz in Reaktion getreten ist und können selbstverständlich keine Hinweise über die Struktur des Ausgangsstoffes geben. Worin besteht denn der Vorzug der Diazoniumsalze vor den älteren Reaktionen, und was versteht Hr. Oddo unter ihrer diagnostischen Bedeutung? Die von ihm erhaltenen Resultate und die daraus gezogenen Schlüsse werden den unseren immer diametral entgegengesetzt bleiben.

Was die Prioritätsfrage betrifft, so fühlten wir uns bisher berechtigt, erschienene Arbeiten zu kritisieren, unsere Meinung zu äußern und zu diesem Zwecke in allen den Fällen, wo unsere Beobachtungen und Betrachtungen über die behandelte Frage wesentlich abweichen, auch das uns zur Verfügung stehende Material zu benutzen.

Wenn im gegebenen Fall unsere Arbeit das Aussehen einer selbständigen erhalten hat, so hing das nicht von uns ab, sondern vom wissenschaftlichen Wert der Untersuchungen und Schlüsse, die wir zu diskutieren hatten.
