

199. Wilhelm Csányi: Über die Kondensation von Phthalylchlorid mit α -Naphthol.

(Eingegangen am 5. August 1919.)

Da ich bereits seit längerer Zeit mit Untersuchungen über den Verlauf der Kondensation von Phenolen mit Phthalylchlorid beschäftigt bin, sehe ich mich nach dem Erscheinen einer mein Arbeitsgebiet berührenden Veröffentlichung von E. A. Werner¹⁾ über »Die Darstellung des α -Naphthol-phthaleins« veranlaßt, schon jetzt in gedrängter Form über Beobachtungen zu berichten, die ich gelegentlich der Synthese der letztgenannten Substanz machen konnte. Verfährt man nach den Angaben von S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch²⁾, so erhält man neben dem alkalilöslichen Hauptprodukt einen in Alkalien unlöslichen Körper, der nach Ansicht der letztgenannten Verfasser das α -Naphthofluoran vorstellt. Demgegenüber habe ich in dem in Lauge unlöslichen Teil des Reaktionsproduktes den Neutralester des α -Naphthols mit der Phthalsäure erkannt; das Naphthofluoran entsteht erst bei Anwendung höherer Temperaturen, bezw. von Kondensationsmitteln in erheblicherer Menge.

Nach Entfernung der alkalilöslichen Produkte mittels Natronlauge, Wasser und Äther wurde der gelbliche Rückstand zunächst aus Xylol umkrystallisiert, wobei nadelförmige, hellgelbe Kryställchen erhalten wurden; letztere gaben — nochmals aus Alkohol umkrystallisiert — beim langsamen Abkühlen im Reagenrohr 3—5 mm lange, farblose Spieße, beim schnelleren Wärmeentzug kleinere, zu gelblich-glänzenden Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 155°. Mit doppelnormalem alkoholischem Kali tritt quantitativ Verseifung ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen färbt sich die Substanz zunächst gelb und löst sich dann unter Violet-, schließlich Rosafärbung. Eisessig, Chloroform und heißes Benzol nehmen den Ester mit Leichtigkeit auf.

4.163 mg (nach Pregl): 12.26 mg CO₂, 1.58 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₄. Gef. C (80.32) — 0.04, H (4.25) — 0.09 %.

Außerdem gelang es mir, bei der Durchführung obiger Synthese ein in Alkohol schwer lösliches Nebenprodukt zu isolieren, das sich als das Isomere des bekannten, in Alkali mit blauer Farbe löslichen α -Naphthol-phthaleins erwies. Es ist in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe löslich und entfärbt sich langsam bei Anwendung überschüssiger Lauge.

Einen Hinweis auf das Auftreten zweier isomerer Phthaleine bei der Kondensation von Phthalylchlorid mit α -Naphthol bringt schon J. Grabowsky³⁾

¹⁾ E. A. Werner, Soc. 113, 20 [1918]; C. 1919, I 456.

²⁾ S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch, Bio. Z. 24, 384 [1910].

³⁾ A. v. Baeyer und J. Grabowsky, B. 4, 661 [1871].

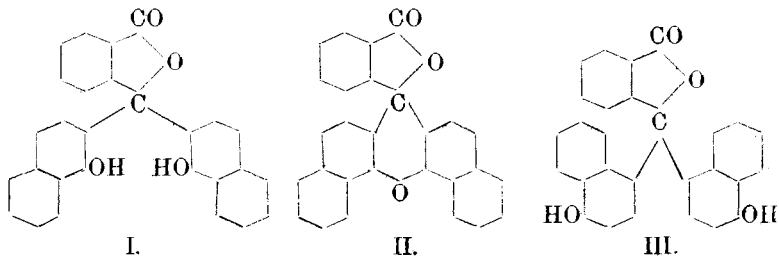
in seiner Notiz über α -Naphthol, in der zu lesen steht: »Phthalsäurechlorid, mit Naphthol auf 100° erwärmt, gibt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper; unter diesen letzteren ist höchstwahrscheinlich das eigentliche Phthalein des Naphthols zu suchen.« Auch Sørensen und Palitzsch sprechen (l. c.) von »einer kleinen Menge eines in Benzol sehr schwer löslichen Körpers, der mit Alkalien eine grüne Lösung gibt«. Schließlich beschreiben Copisarow und Weizmann¹⁾ eine Substanz, die sie » α -Naphthaphthalein« nennen ($C_{28}H_{18}O_4$, braungelbe Krystalle aus Benzol, Schmp. 209—210°; alkalische Lösung tiefgrün«), und die »beim Erhitzen in das α -Naphthafluoran (weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 300°)« übergeht.

Ich habe gefunden, daß bei der Synthese nach Sørensen und Palitzsch beim Behandeln des nach der Extraktion mit Benzol im Soxhlet-Apparat resultierenden Produktes mit Alkohol ein rötliches Pulver in geringer Menge zurückbleibt; es ist in heißem Alkohol ziemlich löslich und krystallisiert aus ihm beim Ausspritzen mit warmem Wasser in gelblichrosa gefärbten, prismatischen Nadeln vom Schmp. 234—235°. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit ultramarinblauer Farbe, die beim Erwärmen in eosinrot mit deutlich ockergelber Fluorescenz umschlägt; bei noch stärkerem Erhitzen geht die Farbe über Weinrot in ein schmutziges Graubraun über.

3.384 mg Stbst. (nach Pregl): 10.00 mg CO_2 , 1.30 mg H_2O .

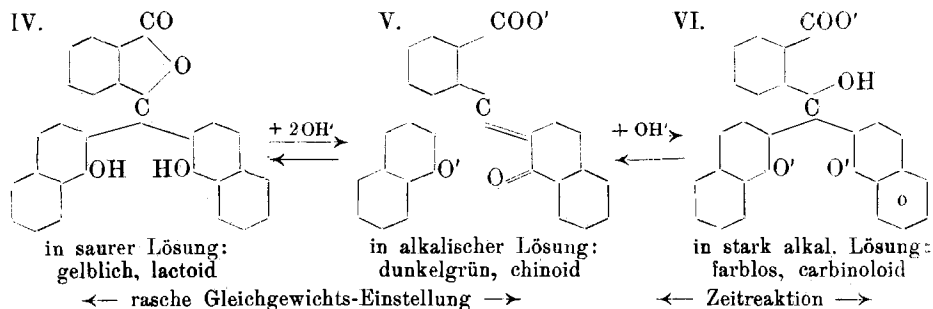
$C_{28}H_{18}O_4$. Gef. C (80.60) + 0.24, H (4.30) — 0.04 %.

Die Reaktionen, sowie die Analysenwerte lassen die Substanz als ein »ortho-Phthalein« erscheinen, dem das Strukturbild (I.) zugrunde liegen muß. Durch Wasserentzug entsteht α -Naphthofluoran (II.); dies läßt sich entweder durch Erhitzen auf einige Grade über den Schmelzpunkt oder dadurch zeigen, daß man das Phthalein mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt; infolge Anhydrierung unter dem Einfluß der letzteren tritt Fluoranbildung, mithin auch Fluorescenz auf (Rich. Meyer). Das in Alkali mit blauer Farbe lösliche Phthalein ist dann das *para*-Derivat (III.); denn es ist zur Fluoranbildung nicht befähigt.



¹⁾ Soc. 107, 878 [1915]; Č. 1915, II 410.

Behandelt man das α -Naphthofluoran mit alkoholischem Kali in der Wärme, so tritt Grünfärbung auf. Ebenso reagiert das *ortho*- α -Naphthol-phthalein, nachdem es ca. 10° über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war; es repräsentiert dann Grabowskys »grünen Körper«, der also nichts anderes ist als das *ortho*-Phthaleinsalz in seiner chinoiden Form. Denn ähnlich wie beim Phenol-phthalein stellen sich hier Gleichgewichte zwischen der Lacton- (IV.), Chinon- (V.) und Carbinol-Form (VI.) ein:

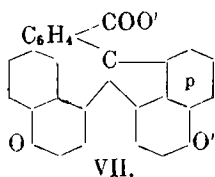


Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß Phenol stärker sauer ist als Naphthol und daher die Affinität zur negativen Ladung beim Phenol-phthalein über die des α -Naphthol-phthaleins überwiegt. Die Geschwindigkeit der Verschiebung des Gleichgewichts: Phthalein" (chinoid) + OH' \rightleftharpoons Phthalein" (carbinoloid) im rechtsläufigen Sinne wird daher hier durch Verminderung der Acidität des Komplexes herabgesetzt.

Die Entfärbung von 10 ccm einer einfachnormalen Natronlauge, die mit 5 Tropfen 0,4-proz. *ortho*- α -Naphthol-phthalein-Lösung versetzt ist, vollzieht sich innerhalb 40–50 Stdn.; eine gleich konzentrierte Phenol-phthalein-Lösung in Lauge von derselben Stärke ist nach ca. 5 Minuten farblos. — Die Indicator-Eigenschaften des *ortho*- α -Naphthol-phthaleins werden demnächst an einem anderen Orte veröffentlicht werden.

Die Erscheinung des Entfärbtwerdens des *ortho*- α -Naphthol-phthaleins in stark alkalischer Lösung ist als ein Argument mehr für die obige Auffassung seiner Konstitution zu betrachten; nimmt man nämlich an, daß das Nicht-entfärbtwerden durch Laugenüberschuß — also das Fehlen einer Carbinol-Form — beim *para*- α -Naphthol-phthalein auf sterische Valenzbehinderung zurückzuführen ist¹⁾, so bestätigt sich in der Tat erstens die für das *ortho*-Phthalein auf-

¹⁾ A. Thiel, »Über die Indicator-Eigenschaften der Phthaleine und über die Verwendung der Säurestufen-Methode zu klinischen Zwecken.« Sitzungsber. d. Mediz.-naturwiss. Gesellsch. Münster i. W., Bonn 1913.



gestellte Formel und zweitens auch die Richtigkeit der letzterwähnten »Raumhypothese«. Man erkennt, daß der seitenständige Ring des α -Naphthols (p) bei VII. der Anlagerung einer Hydroxylgruppe sterischen Widerstand entgegenzusetzen vermag, während derselbe Ring (o) bei VI. als hinderndes Moment nicht in Frage

kommen kann. Diese Unterscheidung ist geeignet, auch in anderen Fällen zur ersten Orientierung herangezogen zu werden; denn nicht nur ein Benzolkern, sondern auch eine Methyl- usw. Gruppe hat einen ähnlich hindernden Einfluß.

Mit der Isolierung eines Phthaleins, dessen Hydroxylgruppen sich in *ortho*-Stellung zum Zentral-Kohlenstoffatom befinden, welches also bei der Salzbildung eine *ortho*-chinoide Konstitution annehmen muß, dürfte ein Beweis mehr für die Annahme erbracht sein, daß die Salze des Hydrochinon-phthaleins nach Sprengung des Pyronringes durch Alkali *ortho*-chinoid konstituiert sind¹⁾.

Während bei der oben angegebenen Art der Synthese das *ortho*-Derivat nur in geringer Menge erhalten wurde, kann bei Abänderung der Arbeitsbedingungen die *ortho*-Kondensation in den Vordergrund gerückt werden. Verschmilzt man α -Naphthol entweder mit Phthalylchlorid unter Zusatz von Aluminiumchlorid oder mit Phthalsäureanhydrid, setzt wasserfreies Zinntetrachlorid zu und erwärmt gelinde, so entsteht hauptsächlich das *o*-Phthalein.

Die Erklärung für diese Erscheinung abzugeben, ist das Reguliergesetz²⁾ berufen. Von den beiden isomeren Phthaleinen ist das letztere das unbeständigere, denn es bildet das Zwischenglied auf dem Wege zum α -Naphthofluoran, während die *para*-Verbindung ein Reaktionsendprodukt vorstellt. Das »Reguliergesetz« besagt, daß bei kleiner Geschwindigkeit stabilere, bei großer Geschwindigkeit weniger stabile Produkte aus der Reaktion hervorgehen, und daß ferner, wenn zufolge raschen Verlaufes ein weniger stabiles Produkt erreicht ist, die weitere Reaktion der Bildung des beständigen Produktes sehr gehemmt verläuft. Ein solcher Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und der Stabilität der Endprodukte läßt sich bei vorliegendem Beispiel innerhalb gewisser Grenzen recht gut verfolgen. Bei geringer Geschwindigkeit, also beim bloßen Zusammenbringen von α -Naphthol und Phthalylchlorid, bildet sich der Ester und das beständige *para*-Phthalein neben ganz geringen Mengen des *ortho*-Produktes; wird dagegen auf den

¹⁾ A. v. Baeyer, A. 372, 123 [1910]; R. Meyer, B. 46, 78 [1913]; »Die Naturwiss.« 3, 582 [1915].

²⁾ A. Skrabal, Z. El. Ch. 11, 653 [1905]; ib. 14, 529 [1908]; M. 28, 319, 370 [1907]; ib. 32, 815 [1911].

Reaktionsverlauf durch Zufügen von Aluminiumchlorid ein geschwindigkeits-erhöhender Zwang ausgeübt, so entsteht bei Einhaltung gewisser Zeit- und Temperaturgrenzen hauptsächlich das unbeständige, alkali-grünlösliche *ortho*-Phthalein. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß unter bestimmten Bedingungen eine Umwandlung der *ortho*- in die *para*-Verbindung statthat, die langsam und natürlich nur dann erfolgen kann, wenn die fluoran-bildende Tendenz unterdrückt wird. Abschließende Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor.

Die Tatsache, daß sich beim Zusammenbringen von Phthalylchlorid mit Naphthol und vielen anderen Phenolen stets Ester und Phthaleine nebeneinander bilden, steht mit der tautomeren Natur des Phthalylchlorids im Zusammenhang¹⁾. Dieselbe Ursache dürfte die Erscheinung besitzen, die ich beim oben beschriebenen Phthalsäure- α -naphthylester bestätigt fand, und die sich dahin präzisieren läßt, daß Phthalsäure-phenylester, deren phenolische Komponenten an sich zur Phthaleinbildung befähigt sind, beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder ebensolchem Zinntetrachlorid glatt in die entsprechenden Phthaleine übergehen.

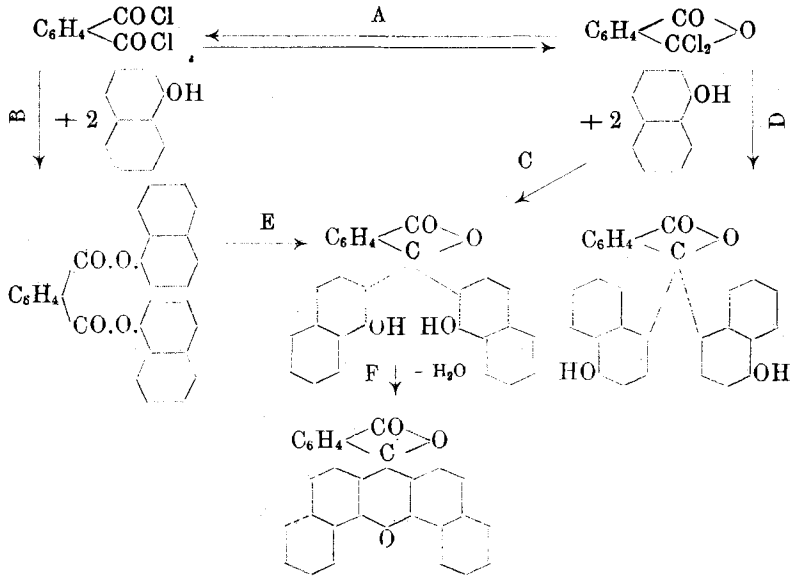
Ich habe die diesbezügliche Beobachtung zuerst beim Phthalsäure-thymylester gemacht und sah, daß sie auch beim Phthalsäure-phenylester und bei dem von mir aufgefundenen 1,2,3-Xylylester der Phthalsäure u. a. zu Recht besteht; die ebenfalls von mir neu gewonnenen drei isomeren Nitrophenyl-phthalsäureester zeigen das Phänomen nicht; sie können als Beispiele für Ester solcher Phenole dienen, welche kein Bestreben zur Phthalein-Bildung besitzen, also mit Phthalylchlorid bzw. Phthalsäureanhydrid auch nach Zugabe von Kondensationsmitteln nicht unter Bildung asymmetrischer Endprodukte (Phthalein oder Fluoran) reagieren. Bei Behandlung mit den obengenannten Ageuzien erhält man die aufbauenden Bestandteile zurück, die Nitro-phenylester unterliegen mithin Kondensationsmitteln gegenüber lediglich der Verseifung²⁾.

Zusammenfassend kann über das System Phthalylchlorid- α -Naphthol Folgendes ausgesagt werden, was sich am besten mit Hilfe des Reaktionsschemas auf S. 1793 illustrieren lassen dürfte:

Zur Esterbildung (B) bedarf es der symmetrischen, zur Phthaleinbildung der unsymmetrischen Form; letztere ist im gewöhnlichen Phthalylchlorid nur zu einem geringen Bruchteil vorhanden; hat man es mit einem Phenol von den Eigenschaften des α -Naphthols zu tun, bei dessen Wechselwirkung mit Phthalylchlorid unvermittelt Ester und Phthalein zu ungefähr gleichen Teilen entstehen (das also — wie man

¹⁾ Vergl. E. Ott, A. 392, 245 [1912]; W. Csányi, M. 40, 81 [1919].

²⁾ C. Hartmann und L. Gattermann, B. 25, 3531 [1892].



sich hier ausdrücken kann — eine relativ große Tendenz zur Phthaleinbildung besitzt¹⁾), so muß man annehmen, daß sich bei der Reaktion mit Phthalylchlorid eine gleichgewichts-verschiebende Wirkung des Naphthols geltend macht; das letztere stört das Chlorid-Gleichgewicht $symm. \rightleftharpoons asymm.$ (A), verschiebt es infolge Bildung des Phthaleins nach rechts und wird demgemäß Nachbildung der unsymmetrischen Form hervorrufen; dies wird aber nur so lange fortgehen, als obige Tendenz über das Bestreben zur Esterbildung des symmetrischen Anteils des Chlorids dominiert; die beiden Tendenzen halten sich dann die Wage. Das Phthalein, das auf diesem Wege (D) gebildet wird, ist das stabile *para*-Isomere. Anders verhält es sich bei Anwendung von Aluminiumchlorid: dieses führt das symmetrische Phthalylchlorid in das asymmetrische über, hierdurch wird die Geschwindigkeit der Phthaleinbildung erhöht, es kommt zur Bildung des unbeständigen *ortho*-Produktes (C). Temperatursteigerung bewirkt dann Reaktion (F). Der Ester wird unter dem Einfluß von $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ mit großer Geschwindigkeit in Phthalein umgelagert (E).

Graz, Chemisches Institut der Universität, im Juli 1919.

¹⁾ Im Gegensatz zum Thymol, Carvacrol, den Xylenolen usw., die mit Phthalylchlorid bei Abwesenheit von Kondensationsmitteln nur ganz minimale Phthaleinmengen zu bilden imstande sind.