

Hydrierung von Glucosaminchlorhydrat. 3 g salzsaures Glucosamin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit Nickelkatalysator 12 Stunden bei 110° im Autoklaven hydriert. Die Lösung zeigte jetzt gegenüber *Fehling'scher* Lösung kein Reduktionsvermögen mehr. Sie wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und hierauf mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Stehen im Eisschrank krystallisierte das Glucosaminol-chlorhydrat aus. Wir krystallisierten das Hydrochlorid aus wässerigem Alkohol um und erhielten es so mit dem Smp. 160—161°.

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NCl	Ber. C 33,06	H 7,40%
	Gef. „ 33,05	„ 7,39%

Das freie Glucosaminol gewannen wir aus dem salzsauren Salz, indem wir es mit einer alkoholischen Diäthylaminlösung 12 Stunden schüttelten, den Niederschlag abfiltrierten, mit Alkohol gut auswuschen und die Behandlung mit Diäthylaminlösung so oft wiederholten, bis sich im Niederschlag keine Chlorionen mehr nachweisen liessen.

Das freie Glucosaminol schmolz bei 131—132°.

C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N	Ber. C 39,75	H 8,35%
	Gef. „ 39,84	„ 8,70%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 80. Molekulare Resonanzsysteme<sup>1)</sup> III.

#### Die Indikatoreigenschaften einiger Anilin-sulfon-phtaleine

von G. Schwarzenbach und G. H. Ott.

(15. V. 37.)

1. Wir haben die Umschlagspunkte der in der II. Abhandlung<sup>2)</sup> beschriebenen Anilin-sulfon-phtaleine, welche ja alle zwei- oder mehrfarbige Indikatoren darstellen, kolorimetrisch bestimmt. Dabei berücksichtigten wir nur diejenigen Farbänderungen, welche in den Aciditätsbereich des Wassers fallen, also zwischen p<sub>H</sub> 0 und 14 liegen. Der Farbstoff wurde in Form einer konzentrierteren alkoholischen

<sup>1)</sup> Wir drücken mit „Resonanz“, in Anlehnung an die amerikanischen Valenzforscher (*L. Pauling*), eine Art intramolekulares Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren Isomeren aus, welche sich nur in der Lage der Elektronen voneinander unterscheiden (Elektromere). Für diesen Gleichgewichts- oder Zwischenzustand verwendet *C. K. Ingold* das Wort „Mesomerie“, dem auch *E. Hückel* den Vorzug gibt. Auch *B. Eistert* will, wie er mir mitteilt, sich nun dem *Ingold'schen* Vorschlag anschliessen. Wir möchten den Ausdruck „Resonanz“ trotzdem weiter verwenden, aber nicht verfehlen, auf andere übliche Bezeichnungen hinzuweisen.

<sup>2)</sup> Helv. **20**, 498 (1937).

Lösung in ein Puffergemisch gegeben, dessen Wasserstoffionen-konzentration vorher potentiometrisch ermittelt worden war. Die Intensität der einen Farbstufe wurde dann mit Hilfe des Leifo-Photometers von *Leitz* ermittelt. Die Indikatorkonstante berechnet sich nach:

$$K_c = \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{\epsilon}{\epsilon_0 - \epsilon}$$

wobei  $\epsilon$  und  $\epsilon_0$  die Extinktionskoeffizienten in der Pufferlösung und in einer Vergleichslösung bedeuten, in welcher nur die gemessene Farbform vorliegt.  $K_c$ , die dabei nicht die thermodynamische Dissoziationskonstante ist, wird sich mit dem Elektrolytgehalt der Lösung, den Aktivitätskoeffizienten der farbigen Formen, ändern. In der Definitionsgleichung:

$$K_c = (H^+) \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

bedeuten wie üblich die in eckige bzw. runde Klammern gesetzten Grössen Konzentrationen bzw. Aktivitäten. Säure und Base sind im Sinne von *Brönsted* zu verstehen. Sie bedeuten hier die farbigen Formen des Indikators.

In den folgenden drei Tabellen ist  $K_1$  die Gleichgewichtskonstante für den Umschlag gelb (sauer)  $\rightarrow$  blau (alkalisch) im sauren und  $K_2$  diejenige des Umschlages blau (sauer)  $\rightarrow$  gelb (alkalisch) im alkalischen Gebiet. Diese Konstanten wurden in verschiedenen Pufferlösungen, deren Anzahl die dritte Kolonne angibt, gemessen. Diese Pufferlösungen besaßen verschiedene  $p_H$ -Werte, deren Bereich die Kolonne 4 mitteilt, und enthielten verschiedene Mengen Neutralsalz, verschiedene ionale Stärken  $i$  bedingend, deren Konzentrations-Bereich die Kolonne 5 angibt. Der Leifo-Apparat gestattet leicht eine Änderung der Schichtdicke bei der Messung des Extinktionskoeffizienten. Davon wurde Gebrauch gemacht, indem die Messung für jede Lösung bei vier verschiedenen Schichtdicken wiederholt wurde. Die Zahl der Pufferlösungen in Kolonne 3 muss

**Tabelle I.**

Die Umschlagspunkte im sauren Gebiet  $K_1$  bei etwa 20° in HCl—KCl-Mischungen. Farbstoffkonzentration ca. 0,0002%. Die Substanzen tragen die Nummer welche ihnen in Abhandlung II gegeben wurde.

Farbstoff	$\lambda$	$p_{K_1}$	Zahl	$p_H$ -Bereich	$i$	$\Delta p_{K_1}$
VIII. Anilin-sulfon-phtalein. . .	570	<b>1,59</b>	6	1,32—1,92	0,013—0,452	0,06
IX. N-Methyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>1,36</b>	6	0,91—1,92	0,026—0,420	0,05
X. N-Äthyl-anilin-sulfon-pht. .	600	<b>1,73</b>	6	0,91—1,92	0,013—0,452	0,03
XI. N-Propyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>1,57</b>	6	0,82—1,80	0,016—0,465	0,04
XIII. N-(Oxyäthyl)-anilin-sulfon	600	<b>0,51</b>	6	0,37—0,98	0,129—0,603	0,05
XIV. N-Benzyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>0,30</b>	6	0,26—0,98	0,129—0,647	0,06

somit mit 4 multipliziert werden, um die Zahl der Einzelmessungen zu erhalten. Die letzte Kolonne gibt die grössten Abweichungen dieser Einzelmessungen vom Mittel an.  $\lambda$  bedeutet die Wellenlänge des Lichtes in  $m\mu$ , bei der das zur Messung benützte Filter durchlässig war.

**Tabelle II.**

Die Umschlagspunkte im alkalischen Gebiet  $K_2$  bei etwa  $20^\circ$  in NaOH—KCl-Mischungen. Farbstoffkonzentrationen ca. 0,0002%. Die Substanzen tragen die Nummer welche ihnen in Abhandlung II gegeben wurde.

Farbstoff	$\lambda$	$p_{K_2}$	Zahl	$p_H$ -Bereich	$i$	$\Delta p_{K_2}$
VIII. Anilin-sulfon-phtalein . . .	570	<b>12,26</b>	5	11,75—12,53	0,014—0,294	0,08
IX. N-Methyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>12,94</b>	6	11,75—13,06	0,008—0,352	0,08
X. N-Äthyl-anilin-sulfon-pht. .	600	<b>13,20</b>	6	11,75—13,06	0,007—0,252	0,04
XI. N-Propyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>13,11</b>	6	12,59—13,18	0,044—0,289	0,05
XII. N-Isobutyl-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>13,35</b>	5	12,49—13,21	0,030—0,289	0,05
XIII. N-(Oxyäthyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>12,49</b>	6	11,75—12,71	0,007—0,342	0,03
XIV. N-Benzyl-anilin-sulfon-pht.	600	<b>12,76</b>	6	12,10—12,85	0,015—0,390	0,03

**Tabelle III.**

Approximative Umschlagspunkte im alkalischen Gebiet bei ca.  $20^\circ$  in Borsäure-Natronlauge-Puffern mit KCl-Zusatz und Glykokoll-Natronlauge-Puffern mit KCl-Zusatz. Farbstoffkonzentration ca. 0,0003%. Die Substanzen tragen dieselben Nummern wie in der Abhandlung II.

Farbstoff	$\lambda$	$p_{K_2}$	Zahl	$p_H$ -Bereich	$i$	$\Delta p_{K_2}$
XXIX. Tetrabrom-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	570	<b>8,48</b>	9	8,12—8,92	0,107—0,271	0,17
XXX. Tetrabrom-N-äthyl-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	570	<b>8,65</b>	9	8,12—9,33	0,107—0,282	0,35
III. N-(o-Methylphenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>10,60</b>	9	9,85—11,30	0,144—0,299	0,32
IV. N-(o,p-Dimethylphenyl)-anilin-sulfon-pht.	600	<b>10,73</b>	9	9,84—11,30	0,144—0,299	0,41
V. N-(Trimethylphenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>10,89</b>	9	9,84—11,30	0,144—0,299	0,40
VII. N-(Phenetyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	720	<b>11,48</b>	6	10,50—11,30	0,141—0,299	0,20
XV. N-(p-Oxyphenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>10,92</b>	9	9,84—11,30	0,141—0,299	0,56
XVI. N-(m-Oxyphenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>10,76</b>	9	9,84—11,30	0,141—0,299	0,28
XVII. N-(p-Aminophenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	720	<b>10,49</b>	9	9,84—11,30	0,141—0,299	0,16
XVIII. N-(o-Bromphenyl)-anilin-sulfon-phtalein . . . . .	600	<b>8,88</b>	9	8,12—8,92	0,107—0,271	0,09



bei allen Substanzen ganz unabhängig von der ionalen Stärke der Lösung innerhalb der Messgenauigkeit. Die Anilin-sulfon-phtaleine haben also einen sehr geringen Salzfehler und gleichen in dieser Beziehung dem Methylorange, Methylrot und Thymolblau (Umschlag bei  $p_H \approx 2$ )<sup>1)</sup>. Die Analogie mit dem letztgenannten Farbstoff ist ja auch chemisch gegeben. Diese neuen Indikatoren füllen deshalb eine empfindliche Lücke in der bisherigen Indikatorreihe aus. Für das alkalische Gebiet waren bis heute nur Indikatoren mit sehr grossem Salzfehler und einer viel geringeren Brillanz bekannt.

Der geringe Salzfehler rührt natürlich davon her, dass am Dissoziationsgleichgewicht nur einfach geladene Ionen teilnehmen. Aber auch für solche sollte man fühlbare Effekte erwarten. Man muss fast annehmen, dass das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der am Gleichgewicht teilnehmenden Farbstoffmolekeln und Ionen nahezu 1 ist. Offenbar liegt eine besonders günstige Ladungsverteilung innerhalb der Molekeln vor.

4. Die absolute Grösse der Umschlagskonstanten vermittelt uns noch einige interessante Zusammenhänge.

Beim Übergang von A in B betätigt sich eine aromatische Ammoniumgruppe, welche im unsymmetrischen Resonanzsystem nur wenig durch die Resonanz beansprucht ist<sup>2)</sup>.  $K_1$  ist deshalb nicht sehr viel grösser als die Dissoziationskonstante des Anilinium-ions ( $P_K = 4,5$ ). Die Vergrösserung um ca. drei Zehnerpotenzen beruht zum Teil auf der Resonanzbeanspruchung und zum Teil auf der positiven Ladung des Resonanzsystems oder andern elektrostatischen Kräften. Dieser Farbumschlag ist zu vergleichen mit demjenigen des Phenol-sulfon-phtaleins bei  $p_H = 7,8$ , wo eine ebenfalls durch Resonanz nur wenig beanspruchte phenolische Hydroxylgruppe eine Aciditätssteigerung um 2 bis 3 Zehnerpotenzen erfährt.

An der Dissoziation  $B \rightleftharpoons C$  nimmt dagegen eine Aminogruppe teil, welche stark durch die Resonanz beansprucht ist. Diese Gruppe ist ebensogut eine Immoniumgruppe wie eine Aminogruppe. Tatsächlich liegt nun ihre Dissoziationskonstante ungefähr in der Mitte zwischen den Konstanten, welche man diesen Gruppen zuzuschreiben hat. Sie ist 7 Zehnerpotenzen von derjenigen des Anilinium-ions<sup>3)</sup> und etwa ebensoviel von derjenigen des Anilins entfernt ( $PhNH_2 \rightleftharpoons PhNH' + H'$ ). Die letztere Konstante können wir nämlich auf etwa

<sup>1)</sup> Kolthoff, Säure-Basen-Indikatoren 1932, 345.

<sup>2)</sup> In der unsymmetrischen Form selbst steht der Ammoniumgruppe kein freies Elektronenpaar mehr für die Resonanzbetätigung zur Verfügung. Jedoch nimmt am Aciditäts-Gleichgewicht ja auch die symmetrische Form teil, so dass die Dissoziationskonstante  $K_1$  von der Resonanz nicht unberührt bleibt.

<sup>3)</sup> Die Dissoziationskonstante des Chinon-imminium-Ions ist leider völlig unbekannt.

$10^{-19}$  schätzen<sup>1)</sup>. Der dem Übergang  $B \rightleftharpoons C$  analoge Umschlag beim Phenol-sulfon-phtalein liegt bei  $p_H = 1,3$ <sup>2)</sup>. Dort betätigt sich eine durch symmetrische Resonanz beanspruchte phenolische Hydroxylgruppe. In der Tat ist der Einfluss dieser Beanspruchung wieder ungefähr derselbe wie beim Anilin-sulfon-phtalein: nämlich 8 bis 9 Zehnerpotenzen ( $p_K$  des Phenols = 9,9).

Die Umschlagspunkte solcher Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Auxochromen lassen sich demnach angenähert aus den Dissoziationskonstanten des Anilins und Phenols berechnen. Die Verhältnisse sind in Fig. 1 dargestellt, wo die Existenzbereiche der

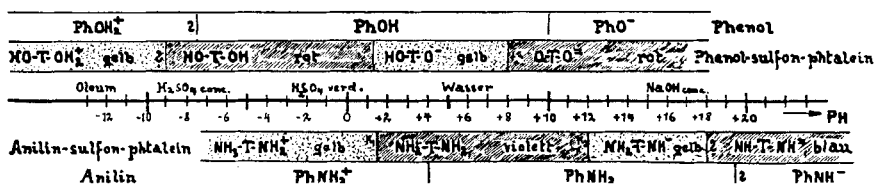


Fig. 1.

farbigen Formen und die Dissoziationskonstanten auf einer weit über den Aciditätsbereich wässriger Lösungen hinausreichenden  $p_H$ -Skala aufgetragen sind. Ebenso sind die Medien eingezeichnet, in welchen sich die betreffenden  $p_H$ -Werte erreichen lassen<sup>3)</sup>. Diejenigen Aciditätskonstanten, welche nicht direkt gemessen werden können, sind mit einem Fragezeichen versehen. Der Berechnung derjenigen des Phenoxonium-ions ( $\text{PhOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{PhOH} + \text{H}^+$ ) liegt, ähnlich wie beim Anilin, die Annahme einer gleich stark acidifizierenden Wirkung des Phenylrestes auf die Aciditätskonstante des  $\text{H}_3\text{O}^+$  und des  $\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{+1,7}$  und  $10^{-15,7}$ ) zugrunde. Bei etwa  $p_H = 9$  kann ein nochmaliger Umschlag des Phenolrotes im Gebiet der hochkonzentrierten Schwefelsäure vorausgesehen werden. Dieser ist bis jetzt noch nie beobachtet worden. Er tritt aber bei Zugabe von Oleum zu der orange-roten Lösung in konz. Schwefelsäure wirklich ein und kann durch Zugabe von Wasser wieder rückgängig gemacht werden. Weiter sollte das Anilin-sulfon-phtalein bei etwa  $p_H = 18$  nochmals in eine tieffarbige symmetrische Resonanz umschlagen; dieser hohe Wert ist aber selbst mit gesättigter Alkalilauge nicht zu erreichen. Bei den aromatisch substituierten Gliedern ist jedoch der betreffende Umschlag mit starkem Alkali glatt erreichbar.

<sup>1)</sup> Wir nehmen dabei an, dass der Phenylsubstituent auf das  $\text{NH}_3$  mit einer Aciditätskonstanten von  $10^{-24}$  (G. Schwarzenbach, Z. physikal. Ch. 176, 133 (1936)) gleich stark acidifizierend wirke wie auf das  $\text{NH}_4^+$ .

<sup>2)</sup> Er wurde von uns mit Hilfe des Leifo-Apparates kolorimetrisch ermittelt.

<sup>3)</sup> S. Hammet und Dyrup, Am. Soc. 54, 2721 (1932).

In der Fig. 1 kommt es auch sehr schön zum Ausdruck, dass, wie wir es in der ersten Abhandlung erläuterten, die symmetrischen Formen eine grössere Stabilität und deshalb einen grösseren Existenzbereich als die unsymmetrischen Formen besitzen.

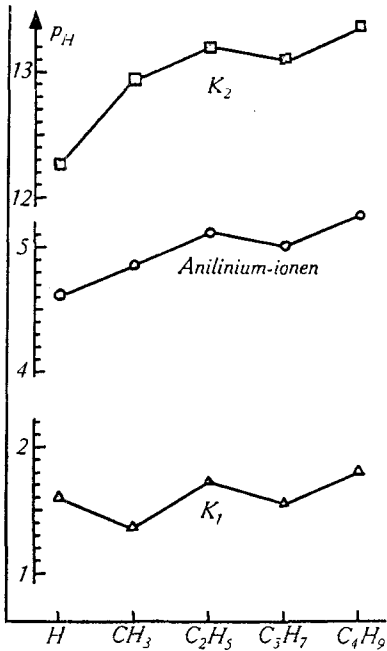


Fig. 2.

5. Den Einfluss der Substituenten  $R$  auf die Umschlagspunkte vermittelt die Figur 2, in welcher die Konstanten  $p_K$  und  $p_{K_2}$  und diejenigen der entsprechend substituierten Anilinium-ionen<sup>1)</sup> aufgetragen sind. Der Ersatz von Methyl durch Äthyl, Propyl oder Isobutyl hat bei diesen Konstanten genau denselben Einfluss, während sich die Einführung von Wasserstoff etwas verschieden auswirkt. Das Verhältnis  $\lg K_1/K_2$  hat deshalb beim Methyl-, Äthyl- und Propylderivat den konstanten Wert von 11,5  $p_H$ -Einheiten. Oxy-äthyl-anilin-sulfon-phtalein und Benzyl-anilin-sulfon-phtalein zeigen in  $p_{K_2}$  nur geringe Unterschiede gegenüber dem unsubstituierten Produkt, genau wie Oxy-äthyl-amin und Benzyl-amin fast

dieselbe Basizität wie Ammoniak aufweisen<sup>2)</sup>.

Der Einfluss der acidifizierenden Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-phenyl-reste beträgt nur etwa 1,5  $p_H$ -Einheiten. Noch geringer ist derjenige der p-Äthoxy-, p-Amino- und Oxy-phenyl-reste.

In den tetrabromierten Produkten erscheint das  $p_{K_2}$  um 3,78 und 4,55 Einheiten verkleinert, also um fast genau soviel wie der Umschlagspunkt vom Tetra-brom-phenol-sulfon-phtalein gegenüber dem Phenol-sulfon-phtalein verkleinert erscheint, nämlich um 3,8 Einheiten.

Für Mittel, aus der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich, welche uns die Anschaffung des Stufenphotometers ermöglichten, sei auch hier gedankt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> N. F. Hall und M. R. Sprinkle, Am. Soc. 54, 3469 (1932).

<sup>2)</sup> NH<sub>3</sub>, 10<sup>-4,7</sup>; Benzylamin, 10<sup>-4,6</sup> (Carothers, Bickford und Hurwitz. Am. Soc. 49, 2908 (1927)). Amino-äthanol, 10<sup>-4,5</sup> (Simms, J. phys. Chem. 32, 1127 (1928)).