

Notiz zur Kenntnis der Phtaleine

von

J. Herzig und J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

So sehr unsere Vorstellungen über die feinere Structur der Phtaleine namentlich durch die Arbeiten von Nietzki über die chinoiden Äther des Fluoresceins und des Tetrabromphenolphtaleins gefördert wurden, so liegt noch immer über das eigentliche Verhalten der freien Verbindungen so gut wie gar kein experimentelles Material vor.

Nachdem nun anderseits im Diazomethan ein sehr gutes Alkylierungsmittel für die freien Körper vorhanden ist, haben wir vorerst die Behandlung von Fluorescein in ätherischer Suspension mit Diazomethan versucht. 5 g Fluorescein wurden unter Äther mit einer Portion Diazomethan (aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan) versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen war das Fluorescein gelöst, und es hatte sich ein gelbbrauner krystallinischer Körper ausgeschieden. Die Behandlung wurde mit der gleichen Menge Diazomethan wiederholt, wobei nach zwölf Stunden noch ein Überschuss von Diazomethan zu constatieren war. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdestillieren des Äthers in Natriumcarbonat aufgenommen, um eventuell Monoäther und Fluorescein zu entfernen. Die Natriumcarbonatlösung zeigte beim Ansäuern nur Fluorescenz und gar keine Ausscheidung. Fluorescein und Monoäther konnten also nur in Spuren vorhanden sein.

Die in Natriumcarbonat unlösliche Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des chinoiden

Diäthers und ließ sich mit Alkali vollkommen glatt verseifen. Die alkalische Lösung gab an Äther beim Schütteln nichts ab, lieferte aber beim Ansäuern einen Körper, der alle Eigenschaften des chinoiden Monoäthers besaß. Trotz dieses Befundes lässt sich durchaus nicht behaupten, dass nicht vielleicht auch Lactonäther entstanden war.¹ Mit Rücksicht auf die Ausbeute an chinoidem Äther muss man aber allerdings annehmen, dass in diesem Falle wohl nur sehr geringe Mengen sich gebildet haben können.

Bedenkt man nun, dass bei der Alkylierung des Fluoresceins mit Alkali und Jodalkyl immer namhafte Mengen des Lactondiäthers nachgewiesen werden konnten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Phtaleine in freiem Zustande vielleicht der Hauptsache nach chinoid reagieren würden.

Mit Rücksicht darauf wurde ein Versuch mit Phenolphtalein genau in der Art ausgeführt, wie oben beim Fluorescein beschrieben. Der erste Versuch ergab ein amorphes Product, und da bisher bei den Versuchen zur Darstellung der chinoiden Äther des Phenolphtaleins immer nur amorphe Substanzen resultierten, glaubten wir schon unsere Vermuthung bestätigt zu sehen. Ein zweiter Versuch in concentrirter Lösung lieferte aber eine nahezu ganz krystallinische Verbindung, welche umkrystallisiert den Schmelzpunkt des lactonartigen Dimethyläthers des Phenolphtaleins zeigte. Ein dritter Versuch ergab dasselbe Resultat, wie auch die Substanz des ersten Versuches durch Einimpfen der Krystalle zum theilweisen Erstarren gebracht werden konnte. Zur größeren Vorsicht wurde der Diäther mit alkoholischem Kali behandelt, und es konnte nachgewiesen werden, dass derselbe dabei nicht verändert wird, vielmehr wurde der Diäther vom richtigen Schmelzpunkt erhalten und zeigte derselbe auch den theoretisch berechneten Methoxylgehalt.

Die Ausbeute an Lactonäther ist eine sehr gute. Da aber selbst bei dreifacher Behandlung mit Diazomethan noch immer eine Rothfärbung mit Alkalien eintritt und außerdem die Bildung gelber schmieriger Körper als Nebenproducte constatirt

¹ Siehe übrigens Nietzki und Burckhardt, Berl. Ber., 30, 175.

werden kann, muss die Möglichkeit des Entstehens geringer Mengen chinoïder Äther zugegeben werden.

Durch diese Versuche sind Anhaltspunkte in Bezug auf das Verhalten der Phtaleine in freiem Zustande gegeben. Man sieht, dass die Phtaleine mit Diazomethan genau so reagieren wie in alkalischer Lösung, und es bleibt also die Unterscheidung der Körper in chinoid- und lactonartig reagierende Verbindungen auch für die freien Substanzen in Geltung.

Weitere Schlüsse lassen sich leider nicht ziehen, da man es mit sehr complicierten Umlagerungsmöglichkeiten zu thun hat und außerdem über den feineren Mechanismus dieser Alkylierungen nichts aussagen kann. Die Reaction mit Diazomethan kann man sich zur Noth auch als Ionen-Reaction vorstellen, während umgekehrt auch die Einwirkung von Jodalkyl auf die nicht ionisierten Salze denkbar wäre.
