

Zum Problem des Phenolphthaleins

Von

E. Ziegler und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Juni 1969)

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen dreier verschiedener Formen des Phenolphthaleins im alkalischen Medium.

The Phenolphthalein Problem

A nuclear magnetic resonance investigation confirms the existence of three different phenolphthalein anions in aqueous alkali.

Dem 1871 von *A. v. Baeyer*¹ entdeckten Phenolphthalein kommt die Struktur eines 3,3'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phthalids zu. Diese an und für sich farblose Verbindung löst sich bekanntlich in Laugen mit rotvioletter Farbe, welche allerdings bei Zugabe größerer Mengen an konz. Lauge wieder verblaßt. Diese auffallende Erscheinung hat natürlich in besonderem Maße das Interesse der Chemiker geweckt und in der Folgezeit zur Aufstellung einer Reihe von Theorien geführt, wobei sich vor allem zwei Ansichten extrem gegenüberstehen.

So meinen *Bernthsen*² bzw. *Friedländer*³, daß die Farbigkeit des Phenolphthaleins in alkalischem Medium mit einer Öffnung des Lactonringes unter gleichzeitiger Ausbildung einer echten chinoiden Gruppierung in Zusammen-

¹ *A. v. Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 658 (1871).

² *A. Bernthsen*, Chemiker-Ztg. **16**, 1957 (1892).

³ *P. Friedländer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 172 (1893).

hang stehe. Diese Theorie ist aber im Laufe der Zeit durch die Resonanz- (*Dilthey*⁴, *Bury*⁵ und *Schwarzenbach*⁶) bzw. Mesomerie-Theorie (*J. van Alphen*⁷) abgelöst worden.

Eindeutige experimentelle Beweise für die Richtigkeit letzterer Annahme haben *Ziegler* und Mitarb.⁸ durch ihre Spaltungsversuche an Phenolphthalein mittels Benzoldiazoniumchlorid erbracht. Diese Untersuchungen haben im wesentlichen folgendes ergeben:

1. Phenolphthalein verhält sich in schwach basischem Milieu (bis etwa pH 9,8) wie ein Derivat des 4-Hydroxybenzhydrols bzw. des 4,4'-Dihydroxydiphenylmethans und wird durch das Diazoniumsalz weitgehend in p-Hydroxyazobenzol und 2-(4'-Hydroxybenzoyl)benzoesäure gespalten.

2. Bei höherer Laugenkonzentration tritt eine symmetrische Kernkupplungsreaktion unter Bildung des 3,3'-Bis-(benzolazo)-phenolphthaleins ein, was die völlige Gleichwertigkeit der beiden Phenolatkerne in der gefärbten Form des Phenolphthaleins beweist.

3. Die in extrem alkalischer Lösung vorliegende farblose Carbinolform unterliegt auf Grund ihrer 4,4'-Dihydroxydiphenylmethanstruktur wie vorherzusehen einer Spaltung durch das Diazoniumsalz.

Aus den angeführten Befunden ist zu schließen, daß Phenolphthalein in Abhängigkeit von der Menge der zugesetzten Lauge in drei verschiedenen Zuständen vorliegen muß, wobei das Gleichgewicht von der Form **A** über **B** nach **C** extrem verschiebbar ist (s. Formelbild!).

Spektroskopische Untersuchungen sollten es nun möglich machen, diese experimentellen Befunde zu untermauern, insbesondere, da die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden eine Störung des sich bei verschiedenen pH einstellenden Gleichgewichtes durch Fremdstoffe ausschließt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der kernresonanzspektroskopischen Untersuchung des Phenolphthaleins bei verschiedenen Laugenkonzentrationen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kupplungsreaktionen sprechen auch die NMR-spektroskopischen Befunde für die Annahme, daß bei geringer Hydroxylionenkonzentration Monoanion **A** neben Dianion **B** vorliegt. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei weiterer Zugabe von NaOH vollständig zugunsten von **B**, was im NMR-Spektrum vor allem durch die Änderung der Protonenabsorption in Ring III ersichtlich wird. Entsprechend dem starken „down shift“ der COONa-Grup-

⁴ *W. Dilthey* und *R. Wizinger*, *J. prakt. Chem.* **118**, 321 (1928).

⁵ *C. R. Bury*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2115 (1935).

⁶ *G. Schwarzenbach* und *O. Hagger*, *Helv. chem. Acta* **20**, 1591 (1937).

⁷ *J. van Alphen*, *Chem. Weekblad* **42**, 42 (1946).

⁸ *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, *Mh. Chem.* **79**, 371 (1948); *E. Ziegler* und *H. Toppler*, *Sci. Pharm.* [Wien] **19**, 21 (1951).

pierung tritt eine Aufspaltung der ursprünglich wenig strukturierten Absorption bei 7,7—8,2 ppm ein. Die neu auftretenden Signale sind leicht zu tieferem Feld verschoben und bilden ein symmetrisches Bandensystem von 7,9—8,3 ppm. Bei den Protonen der phenolischen Aromaten I und II wird eine pH-abhängige Entfernung der Signalschwerpunkte auf Grund der steigenden Ionisierung für die beiden AA'BB'-Systeme sicht-

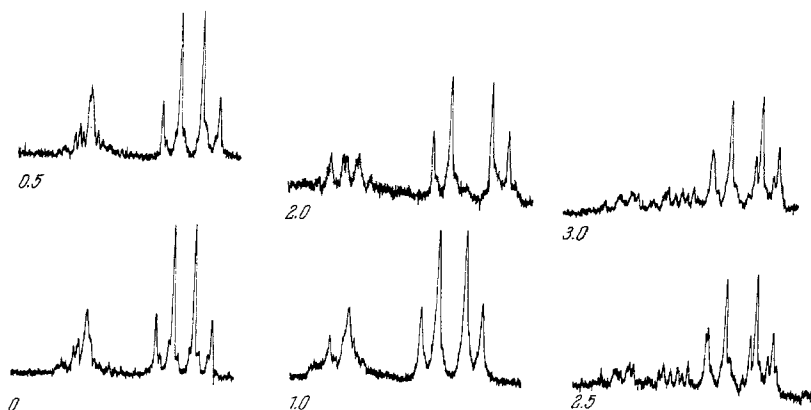


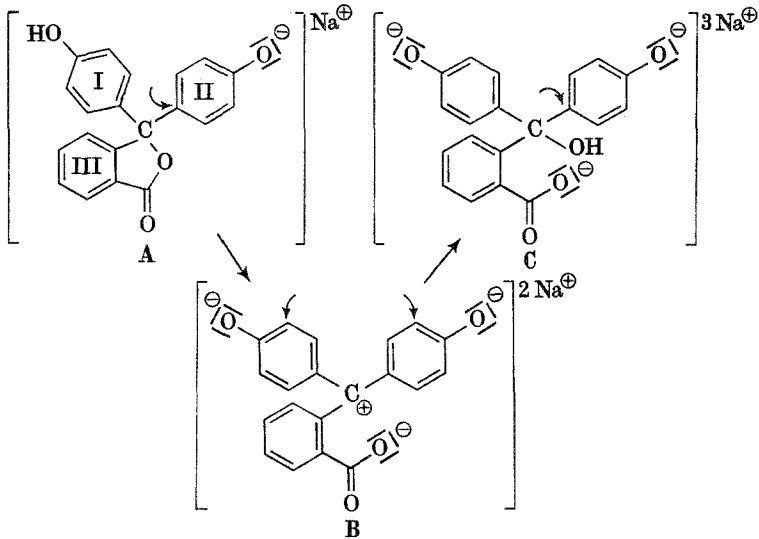
Abb. 1. Phenolphthalein, gelöst in *DMSO*, in Gegenwart unterschiedlicher molarer Mengen *NaOH*

bar (7,0—7,2 auf 7,1—7,4). Eine Unterschiedlichkeit der zwei phenolischen Aromaten kann jedoch nicht nachgewiesen werden, womit eindeutig die völlige Gleichwertigkeit der beiden Phenolkerne bewiesen ist. Die allfällige starre Ausbildung eines chinoiden Ringes müßte in der Verschiedenheit der Protonenabsorption ihren Ausdruck finden, d. h. Ausbildung von zwei AA'BB'-Systemen.

Die weitere Erhöhung der OH-Ionenkonzentration führt zu einer schrittweisen Besetzung des Carboniumkohlenstoffes mit Hydroxylionen. Kernresonanzspektroskopisch äußert sich dieser Vorgang in einer Änderung des „chemical shifts“ und in der Ausbildung zweier unterschiedlicher Quadrupletts (7,2—6,8 und 7,3—6,9) für die phenolischen Protonen in Struktur C. Gleichzeitig erfolgt auch eine weitere Umgruppierung der Signale des Aromaten III, und zwar ist die Ausbildung einer neuen Absorption bei 7,6 ppm beobachtbar, deren Intensität mit steigender NaOH-Konzentration zunimmt.

Hiermit ist NMR-spektroskopisch bewiesen, daß die Erklärung der Farbigkeit des Phenolphthaleins durch die Mesomeriestabilisierung des zweifach ionisierten Anions und die Entfärbung durch die Ausbildung einer Carbinolbase erfolgt.

Die spektroskopischen Aufnahmen sind auf einem Varian A-60 A Kernresonanzspektrometer durchgeführt worden. Die „chemical shifts“ sind in δ -Werten, bezogen auf TMS als innerer Standard, angegeben.



(bzw. weitere denkbare mesomere Grenzstrukturen)
 \nearrow = Ort des elektrophilen Angriffes des Diazoniumkations