

Über den Nachweis der Phenole auf spektroskopischem Wege.

Von

Prof. Dr. J. Formánek und Dr. J. Knop.

In dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlichte Dr. Hans Gsell in Budapest eine Arbeit unter dem Titel „Die spektralanalytische Identifikation der Phenole“.

Der Autor stellt die Phenole dadurch fest, dass er sie mit Phtalsäureanhydrid in Phtaleine überführt und ihre Alkalisalze auf spektroskopischem Wege untersucht.

Mit Rücksicht auf die von mir in meinen Werken²⁾ wiederholt und wärmstens anempfohlene spektroskopische Untersuchungsmethode habe ich die Arbeit von H. Gsell mit Freude begrüsst, denn sie beweist, dass diese Methode immer mehr Boden gewinnt und dass ihre Wichtigkeit anerkannt wird.

Mit der Ausarbeitung desselben Gedankens, welchen H. Gsell in seiner Arbeit den Fachgenossen vorlegte, befasste sich auch mein Laboratorium, jedoch die seit Ausbrechen des Krieges eingetretenen Verhältnisse verhinderten die Vollendung jener Untersuchungen.

Beim Durchlesen der Arbeit von H. Gsell fiel mir jedoch ein, dass manche seiner Angaben mit den in meinem Buche angeführten Grundsätzen nicht im Einklang stehen. Meine in dieser Arbeit angeführten theoretischen Erwägungen veranlassten mich daher, in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. J. Knop die Gsell'sche Arbeit zu wiederholen und dabei gleichzeitig die seiner Zeit in meinem Laboratorium unterbrochenen Untersuchungen über die spektroskopische Feststellung von Phenolen sowie von organischen Säuren wieder aufzunehmen.

¹⁾ 55, 417 (1916).

²⁾ J. Formánek „Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper“. Berlin. R. Mückenberger. 2. Aufl. 1905. — J. Formánek (unter Mitwirkung von E. Grandmougin) „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.“ I. Teil. 2. Aufl. 1908, II. Teil 1911 u. 1913. Berlin, Verlag von J. Springer.

Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie. LVI. Jahrgang. 6. u. 7. Heft. 18

Vor allem möchte ich H. Gsell als auch andere, auf dem Gebiete der spektroskopischen Untersuchung von Farbstoffen arbeitende Fachgenossen darauf aufmerksam machen, wie ich es ja bereits in meinem Werke zur Genüge betont habe, dass zur Kontrolle der Angaben die graphische Darstellung der von jedem Autor angeführten Absorptionsspektren dringend nötig ist.

Um sich ein klares Bild über die Beschaffenheit des Absorptionsspektrums eines Farbstoffes zu machen, genügt es nicht, lediglich die Lage der Absorptionsstreifen in bestimmten Lösungsmitteln anzugeben, sondern es ist nötig, auch die Form des (betreffenden) Absorptionsspektrums näher zu beschreiben, bzw. dasselbe graphisch darzustellen, denn aus der Form des Absorptionsspektrums und ihrer Veränderlichkeit bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung ergibt sich meistens die Klasse, in welche der untersuchte Farbstoff gehört.¹⁾

Um einen unbekannten Farbstoff festzustellen, ist es ausserdem dringend nötig, die Lage seiner Absorptionsspektren nicht nur in wässriger (neutraler, saurer und alkalischer) sondern auch in alkoholischer Lösung, bzw. in Schwefelsäure zu untersuchen (siehe I. Teil S. 57 meines Werkes), denn man kann bei einem unbekannten Farbstoffe nicht voraussehen, in welcher Lösung derselbe das für seine Charakterisierung maßgebende Spektrum geben wird.

Auch die möglichst genaue Angabe der Lage der Absorptionsstreifen ist erwünscht. Es genügt daher nicht, bloss z. B. anzugeben: „das Dunkelheitsmaximum des Resorzinphtaleins lag zwischen 488-492 μ .“ und daraus ein Mittel zu nehmen. Die Absorptionsstreifen können unsymmetrisch sein, und daher könnte ihr wahres Dunkelheitsmaximum seitlich liegen; ein solcher Schluss wäre dann falsch.²⁾ Viele Phtaleine zeigen in verdünnten Lösungen gerade derart scharf ausgeprägte Absorptionsstreifen, dass man ihre Lage leicht auf 0,5 Wellenlänge genau messen kann.

¹⁾ In diesem besonderen Falle könnte man gegen diese meine Forderung einwenden, dass es sich hier doch nur um Phtaleinfarbstoffe handeln konnte. Ich halte dennoch daran fest, dass die graphische Darstellung der Spektra das Studium dieser Arbeit erleichtert hätte, wie es die dieser Arbeit beigelegte Tafel (S. 298) erweist.

²⁾ Vergleiche das von mir angegebene und in der Tafel auf Seite 298 Zeile 10 graphisch dargestellte Absorptionsspektrum des Natriumsalzes des Resorzinphtaleins. Vergleiche auch I. Teil, S. 37 ff. und II. Teil S. 15 meines Buches.

H. Gsell's Arbeit enthält nur die Angaben über die Lage der Absorptionsstreifen in alkalischer Lösung, obzwar Phtaleine auch in neutralen Lösungen charakteristische Absorptionsspektren geben können. So gibt z. B. die neutrale wässrige wie auch die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes aus Oxyhydrochinon und Phthalsäureanhydrid zwei deutliche Absorptionsstreifen im violetten Teile des Spektrums. Dasselbe gilt auch von der neutralen alkoholischen, bezw. wässrigen Lösung des Resorzinphtaleins, Naphtoresorzinphtaleins, des Orzinphtaleins usw.

Aus dem Vergleiche der Farbe der Lösung, der gefundenen Absorptionsstreifen, bezw. auch noch aus der Form derselben, ergibt sich sehr oft von selbst auf den ersten Blick, dass ein Gemisch von Farbstoffen vorliegt. (Siehe I. Teil S. 16 und II. Teil S. 23 meines Buches.)

So gibt z. B. H. Gsell in seiner Arbeit auf Seite 425 über das α -Naphtolphtalein an, dass dessen grüne Lösung einen Streifen bei λ 426 und einen anderen bei λ 532 gibt. Wenn der Farbstoff einheitlich wäre, so würde seine grüne Lösung im Rot, also ungefähr zwischen λ 720—620 absorbieren. Tatsächlich hat H. Gsell den der grünen Farbe entsprechenden Absorptionsstreifen bei λ 661 übersehen. Der von ihm angegebene, von uns aber nicht beobachtete Absorptionsstreifen bei λ 426 liegt im blauvioletten Felde des Spektrums und würde daher einem orangegelben Farbstoffe angehören; der Streifen bei 532 liegt im grünen Felde des Spektrums, er würde daher einem roten Farbstoffe angehören.

Ausserdem sind beide Absorptionsstreifen derart weit von einander entfernt, dass sie einem und demselben Farbstoffe nicht angehören können, sondern allerdings wohl einem Gemische. (Siehe II. Teil S. 24 meines Werkes).

Dass beide Absorptionsstreifen dem Natriumsalze des α -Naphtolphtaleins nicht zukommen können erhellt auch aus folgender Erwägung.

Je grösser das Molekül eines Farbstoffes wird (siehe I. T. S. 45 und S. 68 meines Werkes), um so mehr wird regelmäßig sein Absorptionsspektrum von Blau ins Rot verschoben. Wenn daher die rote wässrige Lösung des Natriumsalzes von Phenolphtalein bei λ 556,5 (im Grün des Spektrums), die violette Lösung von m-Kresolphtaleinnatrium bei λ 576,5 (im Gelb des Spektrums), die blaue Lösung von Thymol-

phthaleinnatrium bei λ 596,5 (im Orange des Spektrums) absorbiert, so kann man annehmen, dass das Natriumsalz des α -Naphtholphthaleins im Rot absorbieren wird, da sein Molekül noch grösser ist.

Die in meinem Laboratorium angestellten Versuche haben gezeigt, dass dieser theoretische Schluss richtig war. (Siehe diese Arbeit S. 285.)

Dasselbe gilt auch z. B. von dem Pyrokatechinphthalein. Die violette Lösung des Natriumsalzes dieser Verbindung sollte nach Gsell einen Absorptionstreifen bei λ 420 und einen zweiten bei λ 606 gegeben haben. Da beide Absorptionstreifen zu weit von einander entfernt sind, so entspricht allerdings der Absorptionstreifen bei λ 420 einem gelben, der bei λ 606 einem blauen Farbstoffe. Das reine Alkalisalz des Pyrokatechinphthaleins kann, der Theorie nach, nur einen Absorptionstreifen geben, und somit kann der Streifen bei 420 dem Pyrokatechinphthalein nicht angehören, weil seine alkalische Lösung nach Gsell violett ist.

Bei unseren Untersuchungen wurde wahrgenommen, dass im allgemeinen bei den Verbindungen, welche ausser in Parastellung noch mehrere nicht substituierte Hydroxylgruppen enthalten, die Menge des zugesetzten Alkalis auf die Farbe und somit auch auf das Absorptionsspektrum einen bedeutenden Einfluss ausüben kann. Je nachdem sich die Hydroxylgruppen durch Alkali nacheinander sättigen, entstehen mehrere Salze, welche auch verschiedene Farbe haben können.

Wie später unten gezeigt wird, gibt das Pyrokatechinphthalein je nach der Menge des zugesetzten Alkalis grüne, blaue und schliesslich violette Lösungen, infolgedessen auch Absorptionsspektren in verschiedener Lage. Diese Erscheinung wird auch bei Pyrogallol-, Oxhydrochinon- und Phlorogluzinphthalein beobachtet.¹⁾

Das Alkalisalz des Resorzinphthaleins (Fluoreszeins) und des Naphtoresorzinphthaleins liefert entgegen H. Gsells Angabe zwei Absorptionstreifen und zwar einen stärkeren (Hauptstreifen) und einen schwächeren Streifen (Nebestreifen).

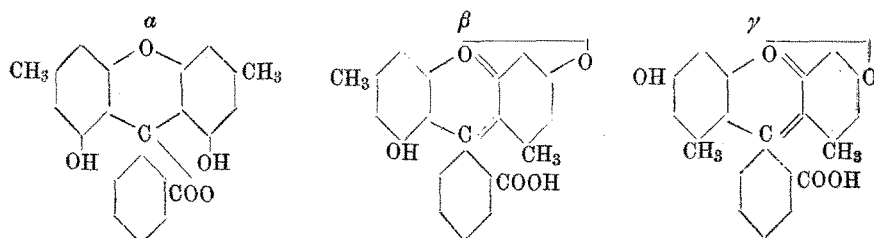
In meinem Werke (I. Teil S. 56 und S. 127, das Kapitel über Phthaleine) wird ausdrücklich angeführt, dass, sobald eine Verkettung von zwei Benzolkernen durch ein Element, in unserem Falle also durch Sauerstoff bewirkt wird, nicht nur die Verschiebung des Absorptions-

¹⁾ Eine ähnliche Erscheinung kann man auch z. B. bei Alizarin beobachten: Es gibt ein rotes und ein violettes Alkalisalz, welche auch verschiedene Absorptionsspektren liefern.

spektrums gegen Violett hin stattfindet (I. Teil S. 53 meines Buches), sondern auch gleichzeitig ein neuer schwacher, rechts von dem stärkeren Streifen liegender Absorptionsstreifen (Nebenstreifen) entsteht.

Infolge der Verkettung der Benzolkerne entsteht bei den Lösungen derartiger Verbindungen regelmäßig auch eine Fluoreszenz, welche jedoch in gewissen Fällen ausbleiben kann. (Siehe I. Teil S. 76 meines Werkes.)

H. Gsell führt auch an, dass das Natriumsalz des Orzinphtaleins eine bordeauxrote Lösung mit einem Streifen bei λ 526 gibt. Bekanntlich bilden sich durch Kondensation von Orzin mit Phtalsäureanhydrid mittels Schwefelsäure oder Zinkchlorids drei Isomere¹⁾ und zwar:



α) das Derivat, welches ein blaurotes Alkalisalz,

β) ein Derivat, welches ein rotes Alkalisalz ($\alpha + \beta$ mit nur je einem Absorptionsstreifen) und

γ) ein Derivat, welches ein gelbes Alkalisalz mit grüner Fluoreszenz liefert, dem in Lösung zwei Absorptionsstreifen entsprechen.

Das Reaktionsprodukt zeigt in alkalischer Lösung die Spektren der Isomeren β und γ . H. Gsell hat jedoch das charakteristische Spektrum der Verbindung γ im Violett nicht beobachtet.

Ausserdem geben das Resorzin-, Naphtoresorzin-, Oxyhydrochinon- und Orzinphtalein Absorptionsspektren bereits in neutralen Lösungen.

Bei dem von H. Gsell auf S. 424 angeführten «o-Oxybenzoëssäurephtalein» und «p-Oxybenzoëssäurephtalein» wurde übersehen, dass ihre Absorptionsspektren identisch sein sollen und auch sind mit dem Absorptionsspektrum des Phenolphtaleins, weil, wie bekannt, bei der Schmelze mit o-Oxybenzoëssäure oder p-Oxybenzoëssäure das Kohlendioxyd abgespalten wird²⁾ und das normale Phenolphtalein

¹⁾ R. Meyer und H. Meyer Studien in der Phtaleingruppe, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 29, 2623 und 2627 (1896).

²⁾ Beilstein, II, S. 1490 und 1524; siehe auch Gattermann, Praxis des organischen Chemikers 1910, S. 325.

entsteht. Dagegen wird bei der Reaktion der m-Oxybenzoesäure das Kohlendioxyd nicht abgespalten, und es müsste ein Produkt entstehen, dessen Absorptionsspektrum mit dem des Phenolphaleins nicht gleich sein kann.

Zur spektroskopischen Bestimmung eines Phenols empfiehlt H. Gsell (S. 419 und 425) die Verschmelzung eines Gemisches von Phtalsäureanhydrid und des betreffenden Phenols mit Zinkchlorid, Zinnchlorid oder mit Schwefelsäure.

Diese Tatsache wurde auch durch unsere Beobachtungen bestätigt; man gelangt mit allen drei Kondensationsmitteln zum Ziele; mitunter kann aber das als Kondensationsmittel verwendete Zinkchlorid oder Zinnchlorid, wenn dasselbe durch Reinigung des erhaltenen Produktes nicht früher beseitigt wurde, in alkalischen Lösungen auf die Ausbildung des Absorptionsspektrums einen gewissen Einfluss haben.

Es kann nämlich bei Verwendung des Zinkchlorids, bzw. Zinnchlorids, vorkommen, dass bei Übersättigung des Reaktionsproduktes mit Natron- oder Kalilauge das anwesende Zinkchlorid, bzw. Zinnchlorid, in dem Überschusse von Lauge gelöst wird und mit gewissen Farbstoffen (Beizenfarbstoffen) Lacke bildet, welche im Überschusse der Lauge entweder gelöst bleiben oder sich als ein äusserst fein verteilter Niederschlag abscheiden können. Diese Farbstofflacke geben aber andere Absorptionsspektren als die Farbstoffe selbst, wodurch bei der Untersuchung der mittels Zinkchlorids, bzw. Zinnchlorids, einerseits und Schwefelsäure andererseits erhaltenen Kondensationsprodukte Unterschiede auftreten können.

Diesen Fall kann man, wie später unten gezeigt werden wird, bei den Beizenfarbstoffen Öxyhydrochinon-, Pyrokatechin- und Pyrogallolphtalein beobachten.

Verwendet man bei der Darstellung des α -Naphtholphtaleins als Kondensationsmittel die Schwefelsäure, so gibt die mit Alkali übersättigte Lösung des Kondensationsproduktes das Absorptionsspektrum mitunter in einer anderen Lage als bei Verwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel (vergleiche die später unten angeführten Absorptionsspektren des α -Naphtholphtaleins). Der Grund liegt darin, dass das bei Verwendung der Schwefelsäure entstandene α -Naphtholphtalein, namentlich bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure und Erhitzen über 100° C., gleichzeitig sulfoniert wird. Die Sulfogruppe übt aber

bekanntlich einen Einfluss auf die Lage des Absorptionsspektrums aus, und somit erklärt sich der Unterschied.

Es erscheint daher zweckmäßig, bei den vergleichenden Versuchen ein gleiches Kondensationsmittel zu verwenden, oder aber, wenn man zur Kondensation einmal das Zinkchlorid, das anderemal die Schwefelsäure benutzen will, diesen Umstand zu berücksichtigen¹⁾. Wie aus den späteren Angaben erhellt, empfiehlt es sich, zur Feststellung mancher Phenole mitunter beide Kondensationsmittel zu verwenden.

Bei der Besprechung der Absorptionsspektren von einzelnen Phtaleinen wird auch dieser Umstand berücksichtigt, und es werden dorten, wo Unterschiede vorkommen sollten, (α -Naphthol, Pyrogallol, Pyrokatechin, Oxyhydrochinon), die Absorptionsspektren beider Art ausdrücklich angeführt.

Die Darstellung der Phtaleine wurde in derselben Weise durchgeführt, wie sie H. Gsell in seiner Arbeit auf S. 425 beschreibt. Die Phenole (ungefähr 0,1 g) wurden einmal unter Zusatz von Zinkchlorid (ungefähr 0,1 g), das anderemal unter Zusatz von Schwefelsäure (2—3 Tropfen) bei einer Temperatur von 100—180° C. mit der halben Menge Phtalsäureanhydrid erhitzt, bis die Schmelze farbig wurde. Die Produkte hatten bei der Kondensation mit Zinkchlorid im allgemeinen eine rötlichviolette, bzw. rötlichbraune Farbe; nur bei der Darstellung des α -Naphtholphtaleins war die Schmelze grün, bei längerem Erhitzen wurde sie gelb, es bildete sich das α -Naphthofluoran²⁾.

Der Verlauf der Kondensation wurde während der Schmelze spektroskopisch verfolgt, wobei sich gezeigt hatte, dass die Phenole sich mit Phtalsäureanhydrid meistens schnell, in einigen Minuten, andere wieder erst bei etwas länger dauerndem Erhitzen kondensiert haben. Die Zeit der Kondensation betrug jedoch in keinem Falle mehr als 15 Minuten.

Eine später unten besprochene Fluoreszenzerscheinung trat beim Pyrogallolphtalein ein, wenn das Pyrogallol mit einem grösseren Überschuß von Phtalsäureanhydrid verschmolzen wurde.

¹⁾ Baeyer und Kochendörfer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2196 (1889), empfehlen für die Darstellung des Pyrokatechinphtaleins das Zinkchlorid als das beste Kondensationsmittel. Das Zinnchlorid soll nach diesen Autoren die Verharzung dieser Verbindung verursachen.

²⁾ Siehe Seite 285.

H. Gsell führt an (S. 425), dass zur Schmelze «einige Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt und mit 10—12 *ccm* $\frac{n}{20}$ — $\frac{n}{50}$ NaOH gemischt» wurde. Aus dieser Angabe geht nicht klar hervor, ob H. Gsell die wässerige oder alkoholische Natronlauge verwendet hat. Falls H. Gsell zur Verdünnung der mit Alkohol versetzten Schmelzen die wässerige statt der alkoholischen Natronlauge benutzte, dann arbeitete er mit einem Gemisch von zwei Lösungsmitteln, was jedoch für die richtige Untersuchung von Absorptionsspektren unzulässig ist. (Vergleiche I. Teil, S. 19 meines Buches «Untersuchung und Nachweis usw.»)

Bei unseren Untersuchungen wurde so verfahren, dass die Schmelze in drei Teile geteilt wurde; ein Teil wurde mit reinem Alkohol, bezw. mit Wasser (Resorzinphthalein) ausgelaugt und die Lösungen spektroskopisch direkt untersucht. Nachher wurde zur alkoholischen Lösung alkoholische Natronlauge (1 : 10), bezw. verdünntes Ammoniak (1 : 3) tropfenweise zugesetzt und abermals durch das Spektroskop beobachtet.

Zu einem anderen Teile der Schmelze wurden 2—3 Tropfen von wässriger, bezw. alkoholischer Natronlauge (1 : 10) zugesetzt, einige Sekunden mäßig geschüttelt, nachher mit Wasser, bezw. Alkohol, entsprechend verdünnt und beide Lösungen sogleich spektroskopisch untersucht.

Hierbei haben sich mitunter manche, namentlich alkoholische Lösungen bei stärkerer Verdünnung bald teilweise entfärbt; in einem solchen Falle wurden zur Lösung allmählich nacheinander noch 1 bis 4 Tropfen der Lauge zugesetzt, worauf sofort nicht nur die ursprüngliche Farbe, sondern auch die Verstärkung der Absorption eintrat (Phenol-, Kresol-, Thymol-, Resorzinphthalein usw.).

Statt Natronlauge wurde zum Vergleiche auch Ammoniak verwendet. (Siehe I. Teil, S. 39 und II. Teil S. 19 meines Werkes.) Es sei aber bemerkt, dass dasselbe bei einigen Phthaleinen, wie z. B. beim Phenol-, m-Kresol- oder o-Kresolphthalein, in alkoholischer Lösung nur schwach einwirkte.

In denjenigen Fällen, in welchen nach Zusatz von verschiedenen Mengen der Natronlauge ein verschiedener Farbenwechsel auftrat, wurde so verfahren, dass das Produkt zuerst in wenig Essigsäure gelöst, die Lösung sodann vorsichtig mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und erst nach der durchgeführten spektroskopischen Beobachtung weiter allmählich mit Natronlauge übersättigt wurde.

Diese Arbeitsweise empfiehlt sich vorzugsweise für die Phtaleine, welche mehr als 2 Hydroxylgruppen enthalten (Seite 276). So z. B. geht die grüne Farbe der schwach alkalischen Lösung von Pyrokatechin-phtalein beim unvorsichtigen grösseren Zusatz von Natronlauge sofort ins Violett, über und das für dieses Phtalein charakteristische Absorptionsspektrum kommt nicht mehr zum Vorschein.

Ausser der von H. Gsell publizierten Methode wurden von uns noch zwei andere Verfahren zum Nachweis von Phenolen benutzt.

Das eine Verfahren besteht darin, dass das betreffende Phenol mittels Chloroforms und Alkalis in ein Triphenylmethan-, bezw. Xanthenderivat übergeführt wird, welches sich von dem entsprechenden Phtaleinderivate dadurch unterscheidet, dass es keine Karboxylgruppe, im dritten Benzolkerne jedoch Hydroxylgruppen enthält.

Das zu untersuchende Phenol, ungefähr 0,05—0,1 g, wird mit ungefähr 0,5—1 ccm wässriger oder alkoholischer Natronlauge (1:10 — 1:15) und dann mit 3—5 Tropfen Chloroform versetzt; das Gemisch wird zuerst gelinde erwärmt, bis eine intensive Färbung des Gemisches auftritt (α -Naphтол, Resorzin). Sollte die Färbung nicht gleich eintreten, dann wird das Gemisch erst stärker bis zum Sieden erhitzt, bezw. länger gekocht (Phlorogluzin, Naphtoresorzin).

Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser, in den Fällen, wo zur Reaktion alkoholische Natronlauge verwendet wurde, mit Äthylalkohol entsprechend verdünnt und nachher spektroskopisch untersucht. Dieses Verfahren gibt bei einigen Phenolen bessere Resultate unter Verwendung von wässriger (β -Naphтол), bei anderen Phenolen meistens aber unter Verwendung von alkoholischer Natronlauge (α -Naphтол, Phlorogluzin usw.).

Auf diesem Wege lassen sich minimale Mengen von α -Naphтол, β -Naphтол, Resorzin, Naphtoresorzin, Orzin, Karvakrol und Phlorogluzin rasch nachweisen. Die übrigen Phenole geben nach den bisherigen Versuchen mit Natronlauge und Chloroform entweder gelbe oder unbeständige Färbungen ohne charakteristisches Absorptionsspektrum.

Das zweite Verfahren besteht darin, dass man das betreffende Phenol mittels Phtalsäureanhydrids in ein Anthrachinonderivat überführt. Zu dem Zwecke wird das Phenol in einer Eprouvette mit der vierfachen Menge Phtalsäureanhydrid und etwa der zwanzigfachen

Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch in einem Paraffin- oder Ölbade bei allmählich steigender Temperatur von 160° bis 200° C. ungefähr 15 Minuten erhitzt. Die Temperatur von 200° C. hält man etwa 10 Minuten lang.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wird in einer Eprouvette entweder bloss mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnt oder vorher mit etwas Schwefelsäure-Borsäure erwärmt (siehe I. Teil S. 206 meines Buches), sodann mit konzentrierter Schwefelsäure entsprechend verdünnt und direkt spektroskopisch untersucht. Auf diese Weise gelingt es, das Pyrogallol und Hydrochinon leicht und rasch nachzuweisen. Die anderen Phenole geben nach den bisher noch nicht beendeten Versuchen verwaschene Absorptionsspektren.

Es sei hier bemerkt, dass das Hydrochinon sich mit Phtalsäureanhydrid schon bei 160° C. leicht zu Dioxyanthrachinon kondensiert.

Auch wurden die Phtaleine, und zwar solche, welche mehr als zwei Hydroxylgruppen enthalten, direkt in Schwefelsäure gelöst und auch ihre Absorptionsspektren untersucht. Von denselben ergab in Schwefelsäure nur das Pyrokatechinphtalein ein brauchbares Absorptionsspektrum.

Im nachfolgenden werden die Absorptionsspektren der einzelnen Phtaleinderivate in übersichtlicher Weise eingehend beschrieben und in einer Tafel graphisch dargestellt.

Sie zeigen, wie man aus der Tafel (auf S. 298) entnehmen kann, den Typus der Triphenylmethanderivate, nämlich in konzentrierteren Lösungen einen Absorptionsstreifen mit einem Schatten rechts, in verdünnten Lösungen einen oder zwei Absorptionsstreifen, welche teils symmetrisch teils unsymmetrisch sind. (Siehe I. Teil, S. 124—127 meines Buches.) Anthrachinonderivate zeigen drei Absorptionsstreifen. (Siehe I. Teil, S. 213 meines Buches.)

Was nun die Lage der Absorptionsstreifen der einzelnen Phtaleine im Spektrum anbelangt, so wurden, wenn auch die Gsell'sche Arbeitsweise genau eingehalten wurde, sogar beim einfachsten Phenolphtalein ungewohnt starke Abweichungen von H. Gsell's Zahlen gefunden. So gibt z.B. die wässrige alkalische Lösung von im Handel befindlichem als auch in meinem Laboratorium dargestelltem Phenolphtalein bei jeder Konzentration den Absorptionsstreifen stets bei λ 556,5, wogegen Gsell nur 550 gefunden hat. (Siehe Phenol S. 283 und Fussnotiz S. 283.)

Die Messungen der Absorptionsspektren wurden mit zwei nach meinen Angaben hergestellten Spektroskopen, einem Prismen- und einem Gitterspektroskope, sorgfältigst durchgeführt und gegenseitig verglichen. Dabei wurden natürlich beide Spektroskope genau auf die Natriumlinie 589,5 gestellt und diese Stellung sehr oft während der Arbeit kontrolliert. Die unten angegebenen Zahlen bedeuten Wellenlängen, wobei die Bezeichnung λ , bzw. $\mu\mu$, der Einfachheit wegen weggelassen wurde.

Die Absorptionsspektren der weiter unten angeführten Derivate werden in alkalischer wässriger, in alkalischer alkoholischer Lösung und ferner auch in neutralen alkoholischen, bzw. wässrigen Lösungen angegeben, so weit diese Lösungen brauchbare Absorptionsspektren lieferten.

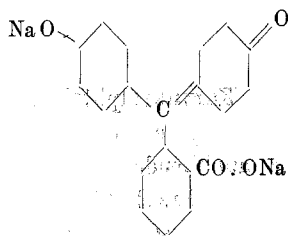
Es sei ferner bemerkt, dass die alkoholischen Lösungen regelmäßig schärfere Absorptionsstreifen als die wässrigen Lösungen geben; vorzugsweise wird man daher eher die alkoholischen Lösungen untersuchen. Unter «alkalischer Lösung» wird sich ein Zusatz von wässriger Natronlauge (1:10) oder Ammoniak (1:3) für wässrige und ein Zusatz von alkoholischer Natronlauge für alkoholische Lösungen verstehen.

Die Angaben über die Chloroformreaktion wurden nur bei denjenigen Phenolen angeführt, mit welchen brauchbare Resultate erzielt wurden.

Phenol.

Phenolphthalein¹⁾. Die wässrige alkalische Lösung ist violettrot; Streifen bei 556,5 (Gsell 550). Siehe Tafel Zeile 1.

Die alkoholische alkalische Lösung ist violettrot; Streifen bei 565,5.

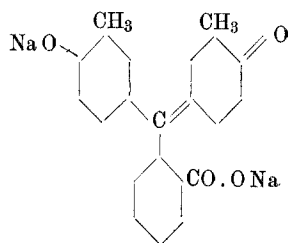


¹⁾ R. Meyer und K. Marx, Zur Konstitution der Phthaleine. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, I, 2446 (1908). R. Meyer und O. Fischer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 43, II, 1444 (1911). Spektrographische Studien in der Phthaleingruppe. In beiden Arbeiten werden die Absorptionsspektren von Phenol-, Tetrabrom- und Hydrochinonphthalein, ferner Fluoreszeïn und Eosin besprochen und graphisch dargestellt. Die Absorptionskurven entsprechen den Absorptionsstreifen des Phenolphthaleins mit dem Dunkelheitsmaximum bei 557,0; des Fluoreszeïns bei 494,0 und des Hydrochinonphthaleins bei 500,0.

Orthokresol.

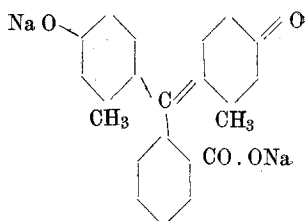
Orthokresolphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist rotviolett; Streifen bei **569,5** (Gsell 546). Siehe Tafel Zeile 2.

Die alkoholische alkalische Lösung ist rotviolett; Streifen bei **577,0**.

**Metakresol.**

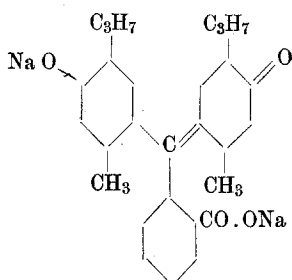
Metakresolphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist violett; Streifen bei **576,5** (Gsell 592). Siehe Tafel Zeile 3.

Die alkoholische alkalische Lösung ist violett; Streifen bei **583,0**.

**Thymol.**

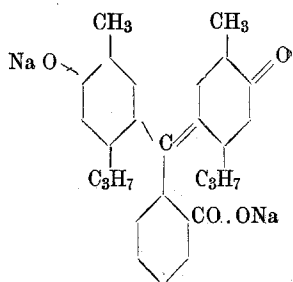
Thymolphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist blau; unscharfer Streifen bei **596,5** (Gsell 626). Siehe Tafel Zeile 4.

Die alkoholische alkalische Lösung ist blau; Streifen bei **603,0**.

**Karvakrol.**

Karvakrolphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist violettblau, im auffallenden Lichte rot; Streifen bei **602,0** (Gsell 582). Das Absorptionsspektrum ist von demselben Typus wie dasselbe von Thymolphtalein.

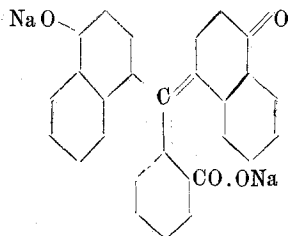
Die alkoholische alkalische Lösung ist violettblau; Streifen verwaschen.



Chloroformreaktion: In wässriger Natronlauge rot, Streifen bei **571,5**; in alkoholischer Natronlauge rot; Streifen bei **582,0**. Die wässrige Lösung entfärbt sich jedoch bald.

α -Naphtol.

α -Naphtolphtalein. Die mittels Zinkchlorids dargestellte Verbindung löst sich in Äthylalkohol mit braungelber Farbe und fluoresziert schwach grün¹⁾; in Wasser ist es unlöslich. Diese alkoholische Lösung gibt einen schwachen Streifen bei **514,5** und einen stärkeren Streifen bei **480,0**, ausserdem absorbiert sie einseitig in violett.



Die wässerige alkalische Lösung ist bläulich grün²⁾; unscharfer Streifen bei **661,0**³⁾. Siehe Tafel Zeile 5.

Die alkoholische alkalische Lösung ist grün; unscharfer Streifen ungefähr bei **667,0**.

Verwendet man zur Kondensation Schwefelsäure statt Zinkchlorid und erwärmt man ganz gelinde und nur so lange, bis die Schmelze rötlich wird, so gibt die wässerige alkalische Lösung denselben Streifen bei **661,0** wie das mittels Zinkchlorids dargestellte Produkt.

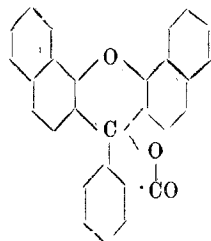
Erhitzt man jedoch das Gemisch aus α -Naphtol, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure länger, so gibt die wässerige alkalische Lösung des Produktes einen Streifen bei **653,5**.

Der Unterschied in den Lagen des Absorptionsspektrums erklärt sich dadurch, dass das gebildete Phtalein durch die überschüssige Schwefelsäure bei höherer Temperatur und bei längerer Einwirkung der Säure gleichzeitig sulfoniert wird; die Sulfogruppe bewirkt dann die Verschiebung des Absorptionsspektrums, je nachdem, welche Stellung sie in der Verbindung einnimmt. (Vergleiche auch I. Teil, S. 70 meines Buches.)

1) Die Fluoreszenz kommt wahrscheinlich dem durch die Ortho-Kondensation gebildeten α -Naphtolfluoran zu. Siehe R. Meyer, Über einige Verbindungen der Phtalsäure mit Phenolen. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 204 (1893).

2) Das wahre, durch die Para-Kondensation gebildete α -Naphtolphtaleinsalz; siehe Grabowski, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 661 (1871).

3) Die von Gsell angegebenen Streifen bei **426** und **532** wurden in der Lösung der Schmelze nicht wahrgenommen.



Verwendet man z. B. zur Kondensation mittels Zinkchlorids statt α -Naphtol α -Naphtolsulfosäure 1,4, so gibt die alkalische wässerige Lösung des Produktes einen Streifen ungefähr bei 665,0.

Chloroformreaktion: In wässeriger Natronlauge blau, verdünnt blaugrün¹⁾, Streifen bei 653,5, bzw. ein kaum sichtbarer Streifen bei 603,0. Nach längerem Stehen wird die Lösung grün und der Absorptionsstreifen verschiebt sich ungefähr auf 661,0.

In alkoholischer Natronlauge grünlich blau, scharfer Streifen bei 643,5. Siehe Tafel I, Zeile 6.

Verdünt man das Reaktionsprodukt mit Wasser statt mit Alkohol, so erscheint der Streifen bei 638,5.

β -Naphtol.

Das β -Naphtol, mit Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid erhitzt, gibt keine befriedigenden Resultate.

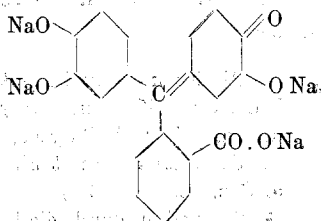
Chloroformreaktion: In wässeriger Natronlauge gelinde erwärmt, blau, Streifen bei 612,0; die Lösung entfärbt sich nach kurzem Stehen.

In alkoholischer Natronlauge blau, Streifen bei 619,0. Siehe Tafel Zeile 7.

Löst man das β -Naphtol in konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung, so erhält man eine gelbe Lösung, die nach Abkühlen grün fluoresziert und einen schwachen Streifen ungefähr bei 465,0 gibt, zum Unterschied von α -Naphtol, welches sich in Schwefelsäure in der Wärme mit rosaroter Farbe löst. Diese Reaktion ist bedeutend weniger empfindlich wie die Chloroformreaktion. Ob diese Spektralreaktionen in Schwefelsäure dem β -Naphtol, bzw. dem α -Naphtol selbst oder einer Verunreinigung zukommen, wurde nicht bestimmt.

Pyrokatechin.

Pyrokatechinphtalein²⁾. Wird das mittels Zinkchlorids dargestellte Reaktionsprodukt mit Natronlauge übersättigt und mit Wasser verdünnt, so erhält man eine blaue Lösung, welche jedoch rasch violett wird und ein verwaschenes Absorptionsspektrum gibt.



¹⁾ Erwärmt man das Gemisch nur gelinde, so entsteht eine violettblaue Lösung mit einem Streifen ungefähr bei 640,5; sie entfärbt sich jedoch bald. Man muss daher etwas stärker erhitzen, dann bleibt die blaue Lösung unverändert.

²⁾ R. Bayer und E. Köchendorfer, Über das Phtalein aus Brenzkatechin. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2196 (1889). R. Meyer und H. Pfotenhauer, Über das Brenzkatechinphtalein. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1442 (1907).

Wenn man aber das Reaktionsprodukt vorher in Essigsäure löst und dann die Lösung vorsichtig mit Natronlauge neutralisiert, so färbt sie sich zunächst grün und gibt einen Streifen ungefähr bei **635,0**. Siehe Tafel Zeile 8.

Durch weiteren Zusatz von Natronlauge (1—2 Tropfen) wird die Lösung grünlich blau bis blau und gibt einen Streifen ungefähr bei **600,0** (Gsell **606**). Wenn noch mehr Lauge zugesetzt wird, so geht die Farbe ins Violett über, und die Lösung zeigt einen breiten verwaschenen Streifen im Gelbgrün.

Die alkoholische alkalische Lösung ist blaugrün, der Farbstoff scheidet sich jedoch bald als feiner Niederschlag ab. (Siehe Seite 43.)

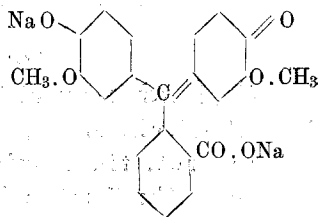
Chloroformreaktion: In wässriger wie auch in alkoholischer Natronlauge grün, verwaschener Streifen im Rot.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Pyrokatechinphtalein mit roter Farbe, Absorptionsstreifen bei **543,5**.

Guajakol.

Guajakolphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist violettblau, Streifen bei **597,0** (Gsell **590**). Siehe Tafel Zeile 9.

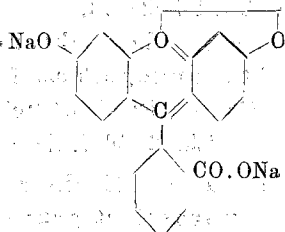
Die alkoholische alkalische Lösung ist blau; Streifen bei **602,0**.



Resorzin.

Resorzinphtalein¹⁾. Die neutrale wässrige Lösung ist gelb, fluoresziert grün; sie gibt zwei unscharfe Streifen²⁾, einen schwächeren bei **483,5** und einen etwas stärkeren ungefähr bei **445,0**.

Die wässrige alkalische Lösung ist braungelb, verdünnt (im durchgehenden Lichte) rosarot, fluoresziert stark grün; Hauptstreifen



¹⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. **183**, 1, Ann. d. Chem. **202**, 68; C. Gräbe, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 28 (1895); O. Herig, Monatsh. f. Chem. **13**, 422; H. Kropp und H. Decker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 578 (1909).

²⁾ Bei einer konzentrierteren Lösung beobachtet man zuerst nur den Streifen bei 483,5 und eine einseitige Absorption in Blauviolett; erst nach entsprechender Verdünnung der Lösung tritt der Streifen bei 445,0 auf.

bei **493,5**, Nebestreifen bei **460,5** (Gsell fand den Hauptstreifen bei **490**, den Nebestreifen gibt er nicht an.¹⁾ Siehe Tafel Zeile 10.

Die neutrale alkoholische Lösung ist gelb und fluoresziert stark grün; zwei gleiche Streifen bei **490,0** und **459,0**. Siehe Tafel I, Zeile 11.

Die alkoholische alkalische Lösung ist braungelb, verdünnt rosarot (im durchscheinenden Lichte) und fluoresziert stark grün; Hauptstreifen bei **502,0**, Nebestreifen bei **468,0**. Das Absorptionsspektrum hat dieselbe Form wie das Absorptionsspektrum der wässrigen alkalischen Lösung.

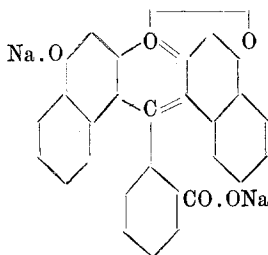
Das Ammoniak wirkt auf die wässrige wie auch auf die alkoholische Lösung ebenso wie die Natronlauge.

Chloroformreaktion: In wässriger Natronlauge rot, Hauptstreifen bei **544,0**, Nebestreifen bei **508,0**; die Lösung entfärbt sich allmählich.

In alkoholischer Natronlauge rot, Hauptstreifen bei **548,5**, Nebestreifen bei **510,0**. Siehe Tafel I, Zeile 12.

α -Naphtoresorzin.

α -Naphtoresorzinphtalein. Die wässrige alkalische Lösung ist rot, verdünnt rosarot, fluoresziert schwach grünlichgelb; Hauptstreifen bei **536,0**, Nebestreifen bei **496,0** (Gsell **468**). Siehe Tafel Zeile 13.



Die alkoholische neutrale Lösung ist orangegelb und fluoresziert grünlichgelb; Hauptstreifen bei **489,5**, Nebestreifen bei **525,0** und **459,5**. Siehe Tafel Zeile 14.

Die alkoholische alkalische Lösung ist rot, verdünnt rosarot, fluoresziert grünlichgelb, Hauptstreifen bei **541,5**, Nebestreifen bei **501,0**. Das Absorptionsspektrum hat dieselbe Form wie das Absorptionsspektrum der wässrigen alkalischen Lösung.

Ammoniakzusatz: Wässrige Lösung gibt dieselben Streifen wie mit Natronlauge, alkoholische Lösung Hauptstreifen **547,5**, Nebestreifen **507,0**.

¹⁾ Vergl. auch Fussnotiz S. 274.

Chloroformreaktion: In wässriger Natronlauge gelblichrot, Streifen **578,5**, nach längerem Kochen orangegelb, grünlichgelbe Fluoreszenz, Hauptstreifen bei **544,3**, Nebestreifen bei **509,5**.

In alkoholischer Natronlauge vorübergehend gelblichrot, Hauptstreifen bei **554,5**, kaum sichtbarer Nebestreifen ungefähr bei **512,0**; nach etwas längerem Erwärmen orangegelb, grünlichgelbe Fluoreszenz, Hauptstreifen bei **557,5**, Nebestreifen bei **539,4** und **518,4**. Siehe Tafel Zeile 15.

Orzin.

Orzinphtalein. Von den Orzinphtaleinen gibt es, wie schon auf Seite 12 angeführt wurde, drei Isomere. Bei der Kondensation des Orzins mit Phtalsäureanhydrid können daher alle drei Derivate entstehen.

Man sieht bei der wässrigen alkalischen, gelbroten und schwach grün fluoreszierenden Lösung drei Streifen: Einen schwächeren bei **539,0**, einen starken bei **490,5** und dann einen ganz schwachen Streifen ungefähr bei **453,0**. Siehe Tafel Zeile 16.

Der Absorptionsstreifen bei **539,0** gehört dem Derivate β , wie durch einen Vergleich mit rein dargestelltem β -Derivate festgestellt wurde; die Streifen bei **490,5** und **453,0** gehören dem Derivate γ zu.

Das Absorptionsspektrum des α -Derivates sieht man in der Lösung nicht, da diese Verbindung keine Hydroxylgruppen in der Parastellung zum Methankohlenstoff enthält. (Vergleiche I. Teil, S. 43 meines Buches.)

H. Gsell's Absorptionsstreifen der bordeauxroten Lösung bei **526** soll daher wahrscheinlich dem β -Derivate angehören, die anderen Streifen erwähnt er nicht.

Die neutrale alkoholische Lösung des Orzinphtaleins (in Wasser ist es unlöslich) ist gelb, fluoresziert kaum und gibt zwei verwaschene Streifen ungefähr bei **492,5** und **460,0**. Siehe Tafel Zeile 17.

Die alkoholische alkalische Lösung ist rotgelb, fluoresziert stark grün und gibt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die wässrige alkalische Lösung; die Streifen liegen aber bei **546,0**, **500,5** und ungefähr bei **461,0** (sehr schwach).

Ammoniakzusatz: Wässrige Lösung gibt dieselben Streifen wie mit Natronlauge, alkoholische Lösung Hauptstreifen bei **502,0**, Nebestreifen bei **468,5**, der Streifen bei **546,0** erscheint nicht.

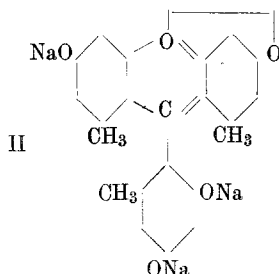
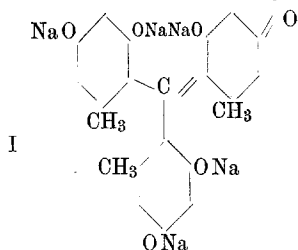
Chloroformreaktion. In wässriger Natronlauge, gelinde erwärmt, rot; Hauptstreifen bei **563,5**, Nebestreifen bei **499,0**¹⁾.

¹⁾ Der Nebestreifen **499,0** gehört eigentlich dem sich schon bildenden Hauptstreifen des gelben Produktes.

Erwärmt man das Gemisch stärker, so geht die rote Farbe in's Gelb über, und gleichzeitig erscheint eine starke grüne Fluoreszenz; Hauptstreifen bei **499,0**, schwacher Nebenstreifen ungefähr bei **467,0**.

In alkoholischer Natronlauge vorübergehend rot, bald darauf orangegelb, starke grüne Fluoreszenz; stark verdünnte Lösung rosarot, Hauptstreifen bei **516,0**, Nebenstreifen bei **482,5**. Siehe Tafel Zeile 18.

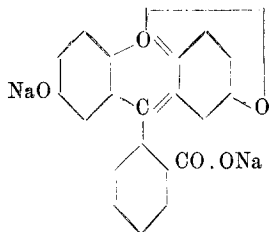
Vergleicht man die spektroskopischen Erscheinungen, welche bei der Chloroformreaktion auftreten, so kann man vermutlich annehmen, dass bei der anfangs gebildeten Verbindung I durch stärkeres Erhitzen ihre beiden Benzolkerne zu einem neuen Ring verkettet werden und wahrscheinlich eine Verbindung von der Konstitution II entsteht¹⁾.



Hydrochinon.

Hydrochinonphtalein²⁾. Die wässrige alkalische Lösung ist rot, Streifen ungefähr bei **498,0** (Gsell **498**); sie entfärbt sich jedoch bald, wird braun und ist somit zur spektroskopischen Untersuchung nicht gut verwendbar.

Die neutrale alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes ist braungelb und zeigt vier Ab-



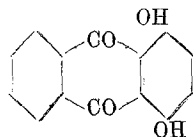
¹⁾ Diese Verbindung wurde zuerst von Schwarz aus Orzin, Alkali und Chloroform dargestellt und Homofluoreszeïn benannt (Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 543 (1880). Nach E. Grimaux (Compt. rend. **110**, 1074) soll dieselbe mit Orzinaurin (aus Orzin und Ameisensäure dargestellt) von Nencki identisch sein (Journ. f. prakt. Chem. **25**, 273). Vergleiche auch I. Teil, S. 129 meines Buches.

²⁾ A. G. Green und P. E. King, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2365 (1906); **40**, 3724 (1907); H. Kropp und Decker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 578 (1909); Kehrman, Ann. der Chem. **372**, 298; R. Meyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 2959 (1895).

sorptionsstreifen, einen schwächeren bei 516,4, einen ganz schwachen bei 502,0, einen stärkeren bei 486,5, dem wieder ein schwächerer Streifen bei 456,0 folgt. Diese Streifen gehören dem sich bei der Kondensation teilweise bildenden Dioxyanthrachinon (Chinizarin) an.

Nach Zusatz von Natronlauge wird die Lösung braun und gibt kein charakteristisches Absorptionsspektrum.

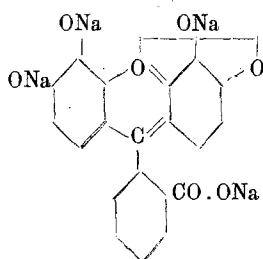
Erhitzt man aber das Hydrochinon mit einem Überschuss von Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure (Seite 281), so entsteht das 1,4-Dihydroxanthrachinon (Chinizarin).



Die rote, mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnte Flüssigkeit gibt drei scharfe, nach rechts verzogene Streifen bei **550,0**, **510,5** und **477,5**. Nach Zusatz von Borsäure-Schwefelsäure zu dem Reaktionsprodukte und gelindem Erwärmen erscheint eine orangegelbe Fluoreszenz; die rote mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung gibt dann die Streifen bei **548,8**, **509,5** und **475,5** von derselben Form wie die reine schwefelsaure Lösung. Siehe Tafel Zeile 19. Das Absorptionsspektrum stimmt mit dem Absorptionsspektrum des Chinizarins überein. (Vergleiche auch I. Teil, S. 226 meines Buches.)

Pyrogallol.

Pyrogallolphtalein. Die wässrige schwach alkalische Lösung des mittels Zinkchlorids dargestellten Produktes ist rot, unscharfer Streifen bei **504** (Gsell **472**). Siehe Tafel Zeile 20.



Setzt man zur Schmelze einen etwas grösseren Überschuss von Natronlauge hinzu, so erhält man zuerst eine blaue Lösung, welche mit Wasser verdünnt, violettrot wird und einen Streifen ungefähr bei **530,0** gibt.

Frische, mit wenig Natronlauge versetzte Lösung des Produktes zeigt mitunter eine grüne Fluoreszenz, welche jedoch bald verschwindet¹⁾.

¹⁾ R. Meyer, Notiz über ein eigentümliches Verhalten des Galleins. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1561 (1903).

Verwendet man zur Darstellung des Pyrogallolphtaleins einen Überschuss von Phtalsäureanhydrid, dann gibt die Schmelze, mit Natronlauge versetzt und mit Wasser verdünnt, eine gelblichrote, stark grün fluoreszierende Lösung mit einem ziemlich scharfen Streifen bei **505,0**. Die Fluoreszenz verschwindet auch bei längerem Stehen der Lösung nicht.

Die wässrige alkalische Lösung des mittels Schwefelsäure dargestellten Produktes ist rot; sie zeigt einen Streifen ungefähr bei **540,0**.

Denselben Streifen in wässriger alkalischer Lösung, also **540,0**, gibt das Pyrogallolphtalein, welches unter dem Namen Gallein in den Handel kommt.

Das Gallein R1a [M] ist in Wasser unlöslich; nach Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak löst es sich mit violettroter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser ins Rot übergeht. Setzt man zur konzentrierteren Lösung mehr Natronlauge hinzu, so wird sie blau, bald aber geht sie wieder ins Rot über. Diese Lösung gibt dann einen Streifen bei **540,0**, bezw. auch noch einen kaum wahrnehmbaren Streifen bei **497,0**.

Setzt man zur verdünnten wässrigen Lösung des Galleins Spuren von Zinkchloridlösung und dann die Natronlauge hinzu, so erscheint im Spektrum der Streifen bei **504,0** gerade so, wie bei der wässrigen alkalischen Lösung des mittels Zinkchlorids dargestellten Pyrogallolphtaleins. (Vergleiche Seite 278).

Wird das Gallein mit Phtalsäureanhydrid verschmolzen und das Produkt mit Natronlauge versetzt, so gibt die verdünnte, rosarote und stark grün fluoreszierende Lösung einen starken, nach rechts verzogenen Streifen bei **505,0** und einen schwachen Streifen bei **471,5**.

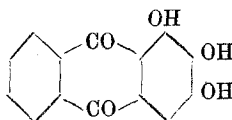
Die alkoholische Lösung des Galleins ist braun; nach Zusatz von alkoholischer Natronlauge wird die konzentriertere Lösung blau, und man sieht zwei verwaschene Streifen ungefähr bei **553,0** und **486,0**. Setzt man jedoch zu einer stark verdünnten alkoholischen Lösung alkoholische Natronlauge zu, so wird sie violettrot und gibt einen Streifen bei **554,0**, bezw. einen kaum wahrnehmbaren Streifen ungefähr bei **517,0**.

Dagegen scheidet sich aus der alkoholischen, mit Natronlauge versetzten Lösung des aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid mittels

Zinkchlorids dargestellten Produktes ein roter Niederschlag aus; es ist der in Alkohol unlösliche Zinklack des Pyrogallolphtaleins.

Ähnlich wie das Hydrochinon, so lässt sich auch das Pyrogallol in ein Anthrachinonderivat überführen.

Erwärmt man nämlich das Pyrogallol mit einem Überschusse von Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure (siehe Seite 281), so entsteht das 1, 2, 3 Trioxyanthraquinon.



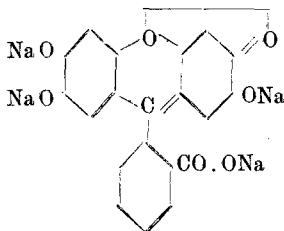
Verdünt man das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure und beobachtet man die rotbraune Lösung durch das Spektroskop, so sieht man drei verwaschene Absorptionsstreifen ungefähr bei **522,5**, **483,0** und **451,0**.

Setzt man zum Reaktionsprodukte vorher Schwefelsäure-Borsäure hinzu und verdünnt dann mit Schwefelsäure, so gibt die Lösung ein Absorptionsspektrum mit scharfen Streifen, und zwar den Hauptstreifen bei **522,5** die Nebestreifen bei **486,5** und **455,0**. Siehe Tafel Zeile 21.

Das Trioxyanthraquinon kommt in den Handel unter den Namen Anthrazenbraun W[B] oder Alizarinbraun R[M]. Die braunrote Lösung dieses Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure, noch mit etwas Borsäure-Schwefelsäure vermischt, gibt ausser einem Streifen bei 578,0¹⁾ genau dieselben Absorptionsstreifen wie das Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid, d. i. **522,5**, **486,5** und **455,0**.

Oxyhydrochinon.

Oxyhydrochinonphtalein²⁾. Die wässrige alkalische Lösung des mittels Zinkchlorids dargestellten Produktes ist rot; sie gibt anfangs einen Absorptionsstreifen ungefähr bei **531,0** (Gsell 520); derselbe verschiebt sich jedoch bald gegen Rot hin und verblasst allmählich; gleichzeitig entsteht neben diesem Streifen ein schwacher nach rechts ver-



1) Dieser Streifen gehört einem Nebenprodukte an.

2) W. Feuerstein und Dutoit, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2637 (1901). In dieser Arbeit wird die oben bezeichnete Konstitutionsformel nachgewiesen. C. Liebermann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2299 und 2637 (1901).

zogener Streifen bei **579,5** und verschiebt sich allmählich bis auf **580,5**. Seine Intensität nimmt bedeutend zu, wogegen der ursprüngliche breitere Streifen vollständig verschwindet. (Siehe Tafel Zeile 22; in dieser Figur sind beide Phasen des Absorptionsspektrums dargestellt.)

Diese Erscheinung kann man bequem verfolgen, wenn das Reaktionsprodukt in wenig Essigsäure gelöst, der Lösung vorsichtig tropfenweise Natronlauge bis zur roten Färbung zugefügt und sogleich durch das Spektroskop beobachtet wird.

Verdünt man das mittels Schwefelsäure dargestellte Oxyhydrochinonphtalein mit etwas Wasser und neutralisiert vorsichtig mit Natronlauge, bis die Lösung gelbrot wird, so erscheint eine starke grüne Fluoreszenz. Diese Lösung gibt dann einen Hauptstreifen bei **507,0** und einen schwachen Nebestreifen bei **470,0**.

Setzt man zu dieser Lösung noch mehr Natronlauge hinzu, so wird sie rot, die Fluoreszenz verschwindet, und es erscheint nur ein breiterer Streifen bei **549,0**.

Der bei dem mittels Zinkchlorids dargestellten Produkte beschriebene Streifen **580,5** bildet sich dabei nicht.

Aus diesen Erscheinungen kann man schliessen, dass der Absorptionsstreifen **580,5** dem aus Oxyhydrochinonphtalein und Zinkchlorid in alkalischer Lösung gebildeten Zinklack angehört.

Verwendet man zum Auflösen des mittels Zinkchlorids dargestellten Oxyhydrochinonphtaleins Ammoniak statt Natronlauge, so wird die Lösung rot, es erscheinen anfangs zwei verwaschene Streifen im Grün, welche bei einem grösseren Zusatz von Ammoniak zu einem breiteren Streifen bei **519,0** zusammenfliessen.

Die wässrige neutrale Lösung¹⁾ ist orangegelb, verdünnt gelb und flucresziert schwach grün; sie gibt den Hauptabsorptionsstreifen bei **488,5**, den Nebestreifen bei **458,5**. Mit einem Tropfen Natronlauge versetzt, wird die Lösung rot und zeigt zwei Absorptionsstreifen bei **528,5** und **490,5**, welche sich aber durch einen weiteren Zusatz von Natronlauge zu einem einzigen Streifen bei **531,0** umwandeln. Dieser Streifen verschiebt sich dann allmählich auf **580,5**, wie wir es bei der wässrigen alkalischen Lösung des Oxyhydrochinonphtaleins beobachtet haben.

Die neutrale alkoholische Lösung des mittels Zinkchlorids dargestellten Oxyhydrochinonphtaleins ist gelbbraun, verdünnt gelb und

¹⁾ Die Schmelze muss mit warmem Wasser ausgelaugt werden.

fluoresziert grün. Sie gibt ein Absorptionsspektrum, bestehend aus einem Hauptstreifen bei **494,5** und einem Nebenstreifen bei **462,0**. Siehe Tafel Zeile 23.

Die alkoholische alkalische Lösung ist rot; sie zeigt zwei unscharfe Streifen ungefähr bei **554,5** und **503,0**; nach einer Weile scheidet sich jedoch ein roter Niederschlag ab.

Setzt man zur alkoholischen neutralen Lösung des Oxyhydrochinonphtaleins statt Natronlauge Ammoniak zu, so entstehen nach Zusatz eines Tropfens zwei unscharfe Streifen ungefähr bei **545,0** und **498,0**, welche nach weiterem Zusatz von Ammoniak zu einem einzigen breiteren Streifen bei **528,0** zusammenfließen.

Phlorogluzin.

Phlorogluzinphtalein¹⁾. Die wässrige alkalische Lösung ist orangegelb; Streifen bei **495,0** (Gsell **496**). Siehe Tafel Zeile 24.

Die alkoholische alkalische Lösung ist orangegelb, Streifen ungefähr bei **500,0**; setzt man mehr Natronlauge hinzu, so wird die Lösung dunkler, und der Streifen verschiebt sich auf **463,0**.

Die neutrale alkoholische Lösung ist gelb, verwaschener Streifen ungefähr bei **460,0**.

Chloroformreaktion. In wässriger Natronlauge gelbe nicht fluoreszierende Lösung, verwaschene Streifen bei **497,0** und ein kaum wahrnehmbarer Streifen bei **466,0**.

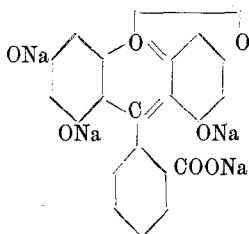
In alkoholischer Natronlauge orangegelb, Streifen bei **502,5** und **473,0**.

Lässt man die Lösung ungefähr 24 Stunden stehen, so nimmt sie eine grüne Fluoreszenz an und zeigt einen scharfen Streifen bei **501,5** und einen schwachen Streifen bei **469,0**.

Oxybenzoensäuren.

Erwärmt man o-Oxybenzoensäure mit Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid, so gibt die wässrige alkalische rot gefärbte Lösung des Reaktionsproduktes einen Streifen bei **556,5** (Gsell **550**), die alko-

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1070 (1903). C. Liebermann und Th. Zerner, Über Phlorogluzinphtalein.



holische alkalische Lösung einen Streifen bei 565,5. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei p-Oxybenzoësäure auf.

Bei der Reaktion spaltet sich bekanntlich aus der Karboxylgruppe der Oxybenzoësäure das Kohlendioxyd ab, und es entsteht das Phenolphtaleïn. (Vergleiche S. 277.)

Verwendet man zur Reaktion m-Oxybenzoësäure, so erhält man entgegen Gsell's Beobachtung eine gelbe Lösung, welche keine Absorptionsstreifen gibt. Es ist daher fraglich, ob eine Kondensation überhaupt stattgefunden hat.

In den nachfolgenden beiden Tabellen sind die wichtigsten Absorptionsspektren der beschriebenen Verbindungen nach den abnehmenden Wellenlängen zusammengestellt:

	Natriumsalz des Phtaleïns		Reaktion mittels Chloroform		Anthrachinonderivat	
	in Wasser	in Alkohol	in Wasser	in Alkohol	in Schwefelsäure, Borsäure	
α -Naphthol . .	blaugrün	661,0 667,0	blaugrün	653,5 643,5	—	—
β -Naphthol . .	—	—	blau	612,0 619,0	—	—
Pyrokatechin . .	a) grün	635,0 —	—	—	—	—
	b) blau	600,0 —	—	—	—	—
Karvakrol . .	violettblau	602,0 —	rot	571,5 582,0	—	—
Guajakol . .	"	597,0 602,0	—	—	—	—
Thymol . .	blau	596,5 603,0	—	—	—	—
m-Kresol . .	violett	576,5 583,0	—	—	—	—
o-Kresol . .	rotviolett	569,5 577,0	—	—	—	—
Phenolphtaleïn .	violettrot	556,5 565,5	—	—	—	—
Pyrogallol . .	a) rot	504,0 —	—	—	—	rötlich braun
	b) violettrot	530,0 —	—	—	—	522,5
						486,5
						455,0
Hydrochinon . .	rot	498,0 —	—	—	—	rot, gelbe
						Fluoreszenz
						548,8
						509,5
						475,5
Phlorogluzin . .	orange	495,0 500,0	gelb	497,0 a) 502,5	—	—
				[466,0]	473,0	
					b) 501,5	
					469,0	

	Phtalein in Wasser				Phtalein in Alkohol				Reaktion mittels Chloroforms			
	neutrale Lösung		alkalische Lösung		neutrale Lösung		alkalische Lösung		in Wasser		in Alkohol	
Naphto- resorzin .	—	—	rosa	536,2 496,0	orange	525,0 489,5 459,5	rosa	541,5 501,0	a) gelbrot b) orange	578,5 544,3 509,5	a) gelbrot b) orange	554,5 512,0 557,5 539,4 518,4
Resorzin .	gelb	483,5 445,0	rosa	493,5 460,5	gelb	490,0 459,0	rosa	502,0 468,0	rot	544,0 508,0	rot	548,5 510,0
Orzin . .	—	β γ	rot gelb	539,0 490,5 453,0	gelb	492,5 460,0	rot- gelb	546,0 500,5 461,0	a) rot b) gelb	563,5 499,0 467,0	orange	516,0 482,5
Oxyhydro- chinon .	gelb	488,5 458,5	rot	531,0 580,5	gelb	494,5 462,0	rot	554,5 503,0	—	—	—	—

In unserer Arbeit ist der spektroskopische Befund der Reaktionen niedergelegt, welche bei der Kondensation von Phenolen (bezw. organischen Säuren) mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Schwefelsäure stattfinden.

Nach der Ursache, warum unsere Befunde von denen H. Gsell's derart abweichen, konnte derzeit nicht nachgeforscht werden.

Nur darauf wollen wir aufmerksam machen, dass es ganz ausgeschlossen ist, dass beispielsweise beim Phenolphtalein (welches ja in reinem Zustande leicht erhältlich ist) ein Beobachtungsfehler von 6 Wellenlängen vorkommen dürfte, andererseits dass z. B. bei dem Absorptionsspektrum des Resorzinphtaleinnatriums der Nebestreifen übersehen werden konnte (abgesehen davon, dass auch die Lage des scharfen Hauptstreifens um 3,5 Wellenlängen differiert) und dass beim Orzinphtaleinkondensationsprodukte sogar das ganze Spektrum im Violett übersehen werden konnte.

Chemisches Institut der k. k. böhmischen Technischen
Hochschule in Prag.

