

Über Tetrabromphenolphtaleïn

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Friedländer und Stange¹ haben bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkalische Lösung von Tetrabromphenolphtaleïn amorphe gelbe Flocken eines Körpers erhalten, den sie auf Grund seiner Spaltbarkeit in Dibrompara-oxybenzoylbenzoesäure und Dibromamidophenol als Tetrabromphenolphtaleïnoxim ansprachen.

Bei der Wiederholung des Versuches fiel mir das Auftreten von feinen farblosen Nadeln auf, die dem gelben amorphen Reactionsproducte beigemischt waren und beim Lösen des Oxims in wenig Alkohol ungelöst zurückblieben.

Als Hauptproduct wird dieser neue Körper erhalten, wenn man die angewandte Hydroxylaminmenge ein wenig vermehrt, also etwa zwei bis drei Molecüle des Chlorhydrates auf ein Molecül Phtaleïn zusetzt. Die Substanz bildet sich gleichermaßen, wenn das Oxim von Friedländer und Stange in alkalischer oder auch in neutraler, wässrig-alkoholischer Lösung mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ behandelt wird.

Das Product bildet aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig krystallisiert, äußerst feine, lange, farblose Nadeln, die kugelige Aggregate bilden und sich auf dem Filter zu einem dichten papierähnlichen Filz zusammenlegen.

In Wasser ist die Substanz unlöslich, leicht löslich in Soda und ätzenden Alkalien, schwer löslich in Äther, CHCl_3 ,

¹ B. 26, 2260.

Alkohol und Eisessig. Die anfangs farblose Lösung in Ammoniak wird beim Stehen blüthroth und später dunkel und missfärbig.

Analysen:

- I. 0·1215 g gaben 0·1142 g AgBr.
 II. 0·1661 g gaben 0·2585 g CO₂ und 0·0265 g H₂O.
 III. 0·1592 g gaben 0·2459 g CO₂ und 0·025 g H₂O.
 IV. 0·245 g neutralisierten nach Kjeldahl 6·5 cm³ $\frac{1}{10}$ HCl.

In 100 Theilen:

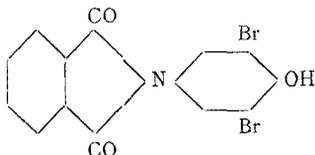
	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	—	42·36	42·12	—
H	—	1·68	1·55	—
Br	39·99	—	—	—
N	—	—	—	3·37

Diese Werte führen zur empirischen Formel C₁₄H₇O₃NBr₂, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	42·5	42·24
H	1·77	1·62
N	3·52	3·37
Br	40·25	39·99

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass dem Körper die Constitution eines Dibromparaoxyphthalanils:



zukomme.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte sowohl durch Spaltung der Substanz, als auch durch ihre Darstellung aus Paraoxyphthalanil erbracht werden.

Spaltung durch Salzsäure.

Während das nicht substituierte Paraoxyphthalanil schon bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ gespalten wird,¹ gelangt man bei dem Bromderivate nur durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit einer großen Menge concentrirter Säure und unter Zufügen von Alkohol zum Ziele.

Wenn endlich ~~alles in Lösung gegangen~~ ist und eine Probe auch nach dem Erkalten klar bleibt, verdünnt man mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Äther aus, dessen Abdampfrückstand die gebildete, durch etwas infolge von Hydrolyse aus dem Chlorhydrat freigewordenes und mitextrahirtes Dibromamidophenol verunreinigte Phtalsäure darstellt.

Durch Sublimation erhält man daraus leicht Phtalsäureanhydrid, das durch Schmelzpunkt und Phtaleïnreaction identificirt wurde.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird unter Kühlung mit Bicarbonat neutralisirt und die bräunliche Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt bei 190° unter Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung ist anfänglich farblos und wird an der Luft roth, dann rothbraun und endlich missfärbig.

Darstellung von Dibromparaoxyphthalanil durch Synthese.

Zur Darstellung der fraglichen Substanz wurde nach Piutti² Paraamidophenol mit der äquimolecularen Menge Phtalsäureanhydrid condensirt und das gereinigte Paraoxyphthalanil in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom digerirt. Sehr bald beginnt die Abscheidung äußerst feiner, farbloser Nadeln, die nach dem Erkalten den Gefäßinhalt vollkommen erstarren machen und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser vollkommen rein und nach jeder Hinsicht mit dem aus Tetrabromphenolphtaleïn erhaltenen Körper identisch sind.

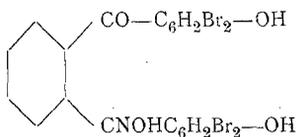
Während das Phenolphtaleïn selbst ein in alkalischer Lösung beständiges Oxim bildet, wird also das Tetrabrom-

¹ Hans Meyer, Monatshefte, XX, 349.

² Gaz. chim. it., 16, 252. — Confer Hans Meyer, a. a. O.

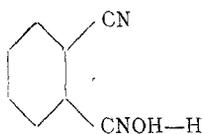
derivat schon durch freies Hydroxylamin umgelagert und gespalten.

Mit der Formulierung des Oxims in der von mir angegebenen Weise:

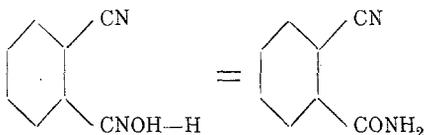


ist dieses Verhalten wohl vereinbar.

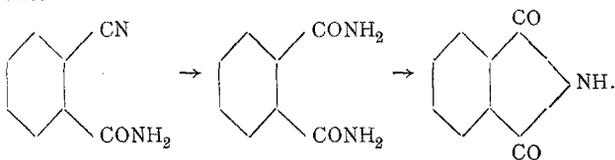
Es findet das Tetrabromphenolphalein sein Analogon in dem von Posner¹ untersuchten Orthocyanbenzaloxim:



welches durch überschüssiges Hydroxylamin zum Säureamid umgelagert wird:



das weiterhin unter Verseifung der Nitrilgruppe in Phtalimid übergeht:



Auch in diesem Falle unterbleibt die Umlagerung und Bildung von Phtalimid, wenn bei der Darstellung des Oxims ein Überschuss an Hydroxylamin vermieden wurde.

¹ B. 30, 1693.