Farbe; Wasser bewirkt in der Lösung nur einen geringen Niederschlag.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,1915 g gaben 0,5804 CO₂ und 0,0842 H₂O.

0,2886 g „ 16 com N bei 15,5° C. und 729,5 mm Barometerstand.

Diese Zahlen stimmen mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher zu hoch gefunden worden ist, auf ein Phtalidein, in welchem ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe vertreten ist.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ NO ₂	Gefunden
C	75,70	75,53
H	4,73	4,85
N	4,4	6,01.

Die Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

Kapitel VII. Oxydation des Tetrabromphenolphthaleins; von C. Schraube *).

Das Tetrabromphthalein des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benzinger **) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Körpers Phtalsäure nachweisen läßt, beruht offenbar die Bildung desselben auf einer Abspaltung der Phenolreste von der Phtalsäure, indem diese Reste sich gleichzeitig zu einer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1801. Ausgeführt im Winter 1876/77.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 755.

Diphenylgruppe verbinden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich :

1) *Bromrosochinon und Bromhydrorosoquinon.*

Versetzt man eine Lsung von Tetrabromphtalen in concentrirter Schwefelsure mit Chromsure oder Salpetersure, so frbt sich die Lsung ohne Erwrmen intensiv violett. Eisenchlorid und Arsensure wirken nicht in dieser Weise.

Zur Darstellung des bei dieser Reaction entstehenden Krpers eignet sich Salpetersure besser als Chromsure und man verfhrt zweckmssig folgendermasen : 5 g amorphes Tetrabromphtalen werden unter Verreiben in 250 g concentrirter Schwefelsure gelst, was in kurzer Zeit ohne Erwrmen geschehen ist. Zu dieser Flssigkeit setzt man eine Lsung von 5 g Salpeter in 50 g Schwefelsure auf einmal hinzu und schttelt unter Abkhlung um ; es tritt nach einigen Secunden eine intensiv violette Frbung auf, whrend reichliche Mengen freien Broms sich entwickeln. Es ist zweckmssig, die Masse 5 bis 15 Minuten ruhig stehen zu lassen, da die Ausbeute dadurch betrchtlicher wird. Wartet man aber lnger, so wird die violette Farbe milsfarbig und geht schlielich in Rothbraun ber. Der durch Wasser hervorgebrachte derb krnige Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, da das Hauptproduct der Reaction in letzterem so gut wie unlslich ist. Um die Substanz im krystallinischen Zustande zu erhalten kocht man sie entweder mit Aceton, oder mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, wodurch die Masse, ohne sich erheblich zu lsen, fast pltzlich in Krystalle verwandelt wird. Die Aus-

beute an Krystallen beträgt nach mehrfachen Versuchen 15 bis 16 pC. des angewendeten Bromphthaleins.

Diese Substanz ist im krystallisirten Zustande außerordentlich schön; im durchfallenden Licht erscheint sie schön roth, im auffallenden Lichte stahlblau. Unter dem Mikroskop erkennt man an den Krystallen rhombische Flächen. Der Körper löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. In wässrigem Alkali sowie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Bei längerem Kochen mit Aceton tritt zwar Lösung ein, aber dieselbe ist durch Zersetzung bedingt.

Die neue Substanz verhält sich durchaus wie ein Chinon und geht durch Reductionsmittel, schweflige Säure oder alkoholisches Kali, in ein farbloses Hydrochinon über. Erhitzt man das Chinon mit der 25 fachen Menge concentrirtem alkoholischem Kali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so verschwinden die rothen Krystalle und verwandeln sich in eine graue amorphe Masse, die sich auf Zusatz von Wasser leicht löst. Der durch Säuren in dieser Lösung hervorgebrachte Niederschlag wird mit Aether aufgenommen und die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Der Körper wird so in schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten. Schweflige Säure bewirkt die Reduction eben so glatt. Man erhitzt am besten den rothen Körper mit saurem schwefligsauren Kali, worin sich auch der krystallisirte Körper unter gleichzeitiger Reduction auflöst. Man fällt nun mit einer Säure und verfährt wie oben angegeben weiter. Freie schweflige Säure wirkt nur langsam sowohl auf den krystallisirten als auch auf den amorphen rothen Körper ein. Am besten gelingt es, das Hydrochinon mit diesem Reagens darzustellen, wenn man den rothen Körper mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure

übergießt, einige Tage stehen läßt, die alkoholische Lösung abgießt und den Rückstand von neuem mit alkoholischer schwefliger Säure behandelt, bis alles gelöst ist. Die gesammelten Flüssigkeiten geben nach dem Eindampfen das Reductionsproduct mit allen Eigenschaften des mittelst alkoholischem Kali erhaltenen.

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen bei 264° C. und sublimirt bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung in farblosen mikroskopischen Nadeln. Das Sublimat der mittelst schwefliger Säure in Alkohol dargestellten Substanz schmolz bei 256° C., das Sublimat der mit alkoholischem Kali dargestellten bei 259° C.

Durch Oxydationsmittel läßt sich die farblose Substanz wieder in die rothe verwandeln. Nach folgendem Verfahren erhält man sofort schöne Krystalle der letzteren. Man löst das Reductionsproduct in der 60- bis 70 fachen Menge heissem Eisessig auf und tropft zu der siedend heißen Lösung eine zuvor festzustellende Menge rauchender Salpetersäure und schüttelt stark. Die zuvor hellgelbe Lösung wird auf Zusatz der Salpetersäure rothgelb und scheidet sofort prachtvolle Krystalle der rothen Substanz ab. Es gelingt jedoch nicht auf einmal größere Mengen darzustellen. Schon bei Anwendung von 20 g in der Eisessiglösung ist unter übrigens gleichen Verhältnissen die Menge der ausgeschiedenen Krystalle sehr gering. Man vertheilt daher am besten die Eisessiglösung in Portionen von 5 g in Reagensgläser, erhitzt zum Sieden, fügt zwei Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt einige Zeit.

Der reducirte Körper ist in concentrirter Schwefelsäure auch beim Erwärmen unlöslich und geht erst beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung mit brauner Farbe in Lösung. Alkalien lösen ihn dagegen farblos ohne Zersetzung. Dieses Verhalten spricht ebenfalls dafür, daß der rothe Körper ein Chinon und der farblose das dazu gehörige Hydro-

chinon ist, da die rothe Substanz in wässerigen Alkalien ganz unlöslich ist. Was die Constitution des rothen Körpers betrifft, so liegt der Gedanke nahe, daß derselbe ein Chinon des Phtaleins sei, entstanden durch Verknüpfung der beiden Hydroxylsauerstoffe zu der Chinogruppe. Die Eigenschaften des Reductionsproducts beweisen indessen auf das entschiedenste, daß der Vorgang nicht so stattfindet, da dasselbe ja identisch mit dem Tetrabromphtaleinphenol sein müßte. Betrachtet man die weiter unten angegebene Zusammensetzung der Substanz, so könnte man auf die Vermuthung kommen, daß der rothe Körper ein sechsfach-gebromtes Chinon des Phtaleins wäre, da die Zusammensetzung einer solchen Substanz sich durch den Bromgehalt nur wenig von den gefundenen Zahlen unterscheiden würde und die Bedingungen zur Bildung einer höher gebromten Verbindung durch das bei der Reaction freiwerdende Brom gegeben sind.

Aber auch diese Annahme ist nicht stichhaltig, da der reducirte Körper ein sechsfach-gebromtes Phtalein sein müßte, womit die leichte Sublimirbarkeit der Substanz nicht übereinstimmt. Offenbar beruht daher die Bildung des rothen Körpers auf einer Spaltung des Moleculs. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Substanz reichliche Mengen von Phtalsäure vorfinden, so ist es am wahrscheinlichsten, daß der Körper ein Abkömmling des gebromten Phenolrestes ist. Gebromtes Chinon ist es den Eigenschaften und der Zusammensetzung desselben nach nicht. (Man erhält übrigens Tetrabromchinon, wenn man bei der Darstellung zu der Schwefelsäurelösung von vornherein Brom zusetzt.) Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß der Körper ein Chinon des Diphenyls und zwar das Tetrabromsubstitutionsproduct desselben sein kann. Mit dieser Formel stimmt auch die Zusammensetzung, bis auf den Kohlenstoffgehalt, der etwas zu hoch gefunden worden ist, am besten überein.

Man könnte sich hiernach den Vorgang so denken, daß die durch das Oxydationsmittel abgespaltenen Phenolreste sich unter gleichzeitiger Chinonbildung aus beiden Hydroxylen zusammenlagern und so eine Verbindung von folgender Constitution liefern :

Bei 120° getrocknet gab der rothe Körper folgende Zahlen :

- I. 0,1675 g gaben 0,1865 CO₂ und 0,0170 H₂O.
 0,1774 g „ 0,2667 AgBr nach Carius.
 II. 0,2784 g „ 0,2940 CO₂ und 0,0240 H₂O.
 0,1460 g „ 0,2203 AgBr nach Carius.

	Berechnet für C ₁₂ H ₄ Br ₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	28,80	30,32	29,40
H	0,80	1,13	0,98
Br	64,0	63,64	64,24.

Das bei 100° getrocknete Reductionsproduct lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,2273 g des durch schweflige Säure in alkoholischer Lösung dargestellten Körpers gaben 0,2431 CO₂ und 0,0285 H₂O.
 0,1485 g derselben Substanz gaben nach Carius 0,2244 AgBr.
 II. 0,1983 g der durch alkoholisches Kali reducirten Substanz gaben 0,2129 CO₂ und 0,0263 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ Br ₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	28,68	29,17	29,55
H	1,19	1,38	1,51
Br	63,74	64,24	—

Kapitel VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtalein- und Phtalideinverbindungen;

von *J. B. Burkhardt* *).

1) Dioxybenzophenon.

Beim Schmelzen von Phenolphtalein mit Kali erhält man

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **11**, 1299. Ausgeführt im Wintersemester 1876/77. Vgl. Städel, diese Ann. **110**, 334.