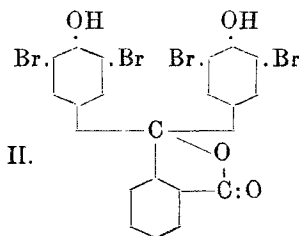
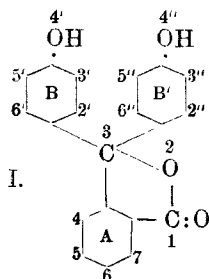


**155. A. Thiel und Fr. Müller:**  
**Über Chlor- und Brom-Derivate des Phenol-phthaleins.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 23. März 1922.)

Die auffällige Verschiedenheit der Halogen-Derivate des Phenol-phthaleins (I.) in ihrem Verhalten bei der Salzbildung, je nachdem, ob das Halogen im »Kernring« A oder in den »Seitenringen« B und B' sitzt, veranlaßte vor einiger Zeit den einen von uns zur Äußerung der Vermutung<sup>1)</sup>, daß bei Seitenring-Substitution ein beträchtlicher Anteil des im allgemeinen als chinoid angenommenen sekundären Anions in lactoider, also farbloser Form vorhanden sein müsse, und zwar auch unter Bedingungen, welche die Ausbildung maximaler Farbtintensität in wäßrigen Lösungen der betreffenden Phthaleine gestatten.



Die Prüfung dieser und einiger anderer, damit zusammenhängender Ansichten über den Zustand der Phthaleinsalze in wäßriger Lösung machte das Studium des Einflusses systematischer Halogenierung des Phenol-phthaleins auf seine Indicator-Eigenschaften erforderlich. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll, soweit sie rein chemisches Interesse besitzen, im Folgenden berichtet werden, während ihre physiko-chemische Seite an anderer Stelle behandelt wird.

Vorläufig werden lediglich die Seitenring-Derivate mit Chlor und Brom als Substituenten berücksichtigt; Untersuchungen über die entsprechenden Jodverbindungen, über Kernring-Derivate und Produkte der »gemischten« Substitution, sowie über analoge Phthaleine mit anderweitigen Substituenten sollen folgen.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war von den hier in Betracht kommenden Verbindungen nur das 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-phenolphthalein (II.) bekannt<sup>2)</sup>. In ihrem Verlaufe erschienen dann die

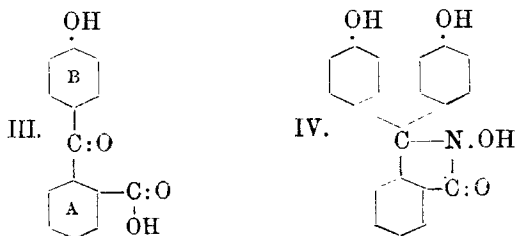
<sup>1)</sup> A. Thiel, Sitzungsberichte d. Med.-Naturw. Ges. zu Münster 1913, 27.

<sup>2)</sup> A. Baeyer, A. 202, 77 [1880].

Veröffentlichungen von E. T. Whiting<sup>1)</sup> über das analoge Tetrachlor-Derivat, sowie von F. Consonno und P. Apostolo<sup>2)</sup> über das 3'.3"-Dichlor-phenolphthalein. Ersteres haben wir auf etwas anderem Wege gewonnen, während uns die Darstellung des Dichlor-Derivates weder bei genauer Befolgung der Angaben von Consonno und Apostolo, noch auch bei der Verwendung der verschiedensten Kondensationsmittel gelungen ist. Die Ursache der ja nicht ganz ungewöhnlichen Erscheinung, daß eine und dieselbe Reaktion einmal glatt verläuft, während sie ein andermal hartnäckig ausbleibt, dürfte in noch unbekannten katalytischen Einflüssen zu suchen sein.

Die zur Darstellung des Phenol-phthaleins übliche Methode der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenol in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels ließ sich, wie Vorversuche lehrten, in sinngemäßer Abänderung zur Gewinnung von Halogen-Derivaten des Phenol-phthaleins (Substitution in den Seitenringen) nicht verwenden. Einmal ist die Reaktion zwischen Phthalsäure-anhydrid und Halogen-phenol, wie das obige Beispiel lehrt, von noch unbekannten Zufälligkeiten abhängig, und sodann würde man auf diesem Wege höchstens symmetrisch gebaute Phthaleine einigermaßen rein gewinnen können, während die zur Darstellung unsymmetrischer Derivate erforderliche gleichzeitige Anwendung verschiedener Phenole zu Mischprodukten führt, aus denen sich bestimmte Derivate, wenn überhaupt, nur äußerst schwer isolieren lassen.

Wir haben daher einen Weg eingeschlagen, der im Hauptteile seines Verlaufes dem von C. Nourisson<sup>3)</sup> bei der Darstellung des Phenolphthalein-monomethyläthers verfolgten entspricht: Vorwegnahme der ersten Stufe der Phthalein-Bildung durch Benutzung fertiger *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure (III.) und Kondensation dieser Substanz (oder eines B-substituierten Halogen-Derivates davon) mit Phenol (oder Halogen-phenol). Dieses Verfahren, das bei Anwendung von



<sup>1)</sup> Am. Soc. **42**, 2366 [1920]; C. **1921**, I 358.

<sup>2)</sup> G. **51**, I 60 [1921]; C. **1921**, III 106.

<sup>3)</sup> B. **19**, 2103 [1886].

Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel im allgemeinen ganz glatt zu den gewünschten Phthalein-Derivaten in guter Ausbeute führt, gestattet auch den Aufbau unsymmetrischer Phthaleine<sup>1)</sup>, deren Eigenschaften aus verschiedenen Gründen besonderes Interesse beanspruchen.

In dieser Weise wurden aus der halogenfreien Ketosäure und *o*-Chlor-phenol bzw. *o*-Brom-phenol die beiden 3'-Halogen-phenolphthaleine gewonnen, aus denselben durch direkte Einführung von Chlor oder Brom in die Ketosäure leicht zugänglichen beiden [3'.5'-Dihalogen-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäuren und Phenol die beiden 3'.5'-Dihalogen-phenolphthaleine, endlich aus denselben Halogen-ketosäuren und den entsprechenden *o*-Halogen-phenolen die beiden 3'.5'.3"-Trihalogen-phenolphthaleine. Diese drei Arten von Phthaleinen besitzen also durchweg unsymmetrischen Bau, da bei ihnen der Halogengehalt in den beiden Seitenringen (B und B') verschieden ist.

Die *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure wurde nicht durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenol im Molverhältnis 1:1 (in Gegenwart von Schwefelsäure) und nachfolgende Trennung der beiden (*o*- und *p*-) Isomeren nach F. Ullmann und W. Schmidt<sup>2)</sup> dargestellt, sondern auf dem wesentlich bequemeren und ergiebigeren Wege über das Phenolphthalein-oxim<sup>3)</sup> (IV.). Dieses wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in die gewünschte Ketosäure und *p*-Amino-phenol gespalten.

Die »Oxim-Spaltung« wurde von uns nun auch bei den unsymmetrisch halogenierten Phthaleinen angewandt und lieferte hier das unerwartete und darum besonders interessante Ergebnis, daß der Oxim-Stickstoff als Aminogruppe stets an denjenigen Seitenring tritt, der nicht oder am wenigsten mit Halogen belastet ist. Diese Erfahrung hat es dann ermöglicht, eine [3'-Halogen-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure, die auf direkten Wege nicht oder jedenfalls nicht so leicht gewonnen werden kann, mühelos und mit guter Ausbeute darzustellen, indem 3'-Chlor-phenolphthalein der Oxim-Spaltung unterworfen wurde.

Vielleicht wird das Verhalten unsymmetrisch gebauter Phthaleine bei der Oxim-Spaltung zur Klärung der immer noch nicht endgültig

<sup>1)</sup> Erst während unserer Arbeit erschien das Referat (C. 1921, I 20) über die uns im Original (Am. Soc. 39, 679 [1917]) unzugänglich gewesene Untersuchung von W. R. Orndorff und R. R. Murray, in der das gleiche Prinzip angewandt wird.

<sup>2)</sup> B. 52, 2098 [1919].

<sup>3)</sup> P. Friedländer, B. 26, 176 [1893].

geklärten Frage<sup>1)</sup> nach dem näheren Verlaufe der in Rede stehenden Reaktion beitragen können.

Da die *p*'-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure und ihre Halogen-Derivate als Ketosäuren auch ihrerseits Oxime bilden, die sich ebenfalls beim Kochen in saurer Lösung in Amino-phenole und Phthalsäuren spalten, so ist damit ein bequemes Mittel zur Konstitutionsbestimmung dieser Ketosäuren gegeben.

Erwähnenswert ist, daß das als Kondensationsmittel beim Aufbau von Phthaleinen aus Ketosäuren und Phenolen bestens bewährte Zinn-tetrachlorid auch die Bildung von Phenol-phthalein aus Phthalsäure-anhydrid und Phenol befördert, während es sich gegenüber einem Gemisch von Phthalsäure-anhydrid und *o*-Halogen-phenol völlig indifferent verhält. Man kann diese Verschiedenheit im Verhalten geradezu benutzen, um selbst Spuren eines Phenol-Gehaltes im Halogen-phenol mittels der Farbreaktion des so gebildeten Phenol-phthaleins nachzuweisen.

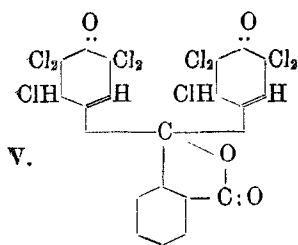
Während nun die Mono-, Di- und Trihalogen-Derivate des Phenol-phthaleins sämtlich nach dem gleichen Verfahren gewonnen wurden, ergab sich beim 3'.5'.3''.5''-Tetrachlor-phenolphthalein die Schwierigkeit, daß das für die entsprechende Reaktion erforderliche 2.6-Dichlor-phenol nur schwer zugänglich ist.

Einer Anregung von Prof. Th. Zincke, dem wir für seinen Rat auch an dieser Stelle bestens danken, folgend, gelangten wir schließlich auf einem Umwege sehr glatt zu dem gewünschten Tetrachlor-Derivat.

Chloriert man Phenol-phthalein in einer Mischung von Eisessig und rauchender Salzsäure in der Kälte erschöpfend durch Einleiten von Chlor, so scheidet sich beim Stehen ein in Alkalilauge unlösliches Reaktionsprodukt aus, das sich als das Ketochlorid des Phenol-phthaleins (V.) erwies. Erwärmt man dieses in Eisessig-Lösung mit Zinnchlorür, so erfolgt Reduktion, und es scheidet sich dann beim Abkühlen das 3'.5'.3''.5''-Tetrachlor-phenolphthalein aus, dessen Konstitution leicht durch die Oxim-Spaltung ermittelt werden kann.

Von den Monohalogen-Derivaten der Phenol-phthaleine konnte bisher nur die Chlorverbindung rein erhalten werden. Die Brom-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu W. R. Orndorff und R. R. Murray, Am. Soc. 39, 679 [1917]; C. 1921, I 20.



verbindung enthielt einen von ihr zurzeit noch nicht trennbaren, bromfreien Begleiter, wie aus ihrem Mindergehalte an Brom gegenüber der Theorie und ihrem unwahrscheinlich tiefen Schmelzpunkte hervorgeht. Über die Entstehung dieses Nebenproduktes läßt sich vorläufig noch keine begründete Vermutung äußern.

Wenn auch die Mitteilung und Erörterung der Indicator-Eigenschaften der Halogen-phenolphthaleine an anderer Stelle erfolgt<sup>1)</sup>, muß als chemisch interessantes Ergebnis der colorimetrischen Prüfung hier doch wenigstens die Tatsache erwähnt werden, daß die Färbekraft des Phenol-phthaleins in der Reihe der hier aufgeführten Halogen-Derivate mit zunehmendem Halogen-Gehalte in regelmäßiger Abstufung sinkt, und zwar in der Chlorreihe im wesentlichen in derselben Weise, wie in der Bromreihe. Die in einer wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur erzielbare Maximalfarbstärke der Tetrahalogen-Derivate beträgt nur noch 1 % von der des Phenol-phthaleins (natürlich bei äquimolaren Phthalein-Konzentrationen).

Weiterhin ist von Wichtigkeit die Feststellung, daß der Farbton der alkalischen Lösung durch Halogenierung nur unwesentliche Änderungen erfährt, solange als ein Seitenring noch halogenfrei ist. Erst beim Eintritt des ersten Halogenatoms in den zweiten Seitenring tritt violette, beim Hinzutritt noch eines zweiten Halogenatoms blauviolette Farbe auf. Es entspricht also der erstmaligen Besetzung des zweiten Seitenringes eine sprunghafte Änderung des Farbtones. Auch diese Erscheinung spielt sich in der Chlorreihe und in der Bromreihe in praktisch identischer Weise ab (wenigstens für die Betrachtung mit bloßem Auge).

Eine gewisse Analogie mit den letztgenannten Zusammenhängen läßt auch die Reihe der Schmelzpunkte erkennen, wie die folgende Tabelle zeigt.

- Schmelzpunkte.

Phenol-phthalein 250—253°.

3'-Chlor-phenol-phthalein . . .	201°	3'-Brom-phenol-phthalein .	(118°)?
3'.5'-Dichlor-phenol-phthalein . . .	225°	3'.5'-Dibrom-phenol-phthalein	238°
3'.5'.3"-Trichlor-phenol-phthalein . . .	122°	3'.5'.3"-Tribrom-phenol-phthalein	124°
3'.5'.3".5"-Tetrachlor-phenol-phthalein . . .	225°	3'.5'.3".5"-Tetrabrom-phenol-phthalein	220—230°

Der Eintritt des ersten Halogenatoms in den ersten Seitenring bewirkt eine mäßige Senkung des Schmelzpunktes, der des zweiten

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 100, 479 [1922].

Atoms in denselben Ring eine geringe Erhöhung. Beim Eintritt des ersten Halogenatoms in den zweiten Seitenring erfolgt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um etwa  $100^{\circ}$ , und der Hinzutritt des zweiten bringt den Schmelzpunkt des nunmehrigen Tetraderivates wieder bis nahe auf die Höhe desjenigen der Muttersubstanz. Der auffälligen Wirkung der erstmaligen Substitution im zweiten Seitenringe entspricht auch die Angabe von Consonno und Apostolo, daß ihr symmetrisch gebautes Dichlor-phenolphthalein den ganz ungewöhnlich tiefen Schmelzpunkt von  $98^{\circ}$  besitzt: also wiederum eine Schmelzpunktsenkung um rund  $100^{\circ}$  durch erstmalige Besetzung des zweiten Seitenringes.

Alle von uns dargestellten Phthaleine schmelzen übrigens ziemlich unscharf (unter Zersetzung).

### Beschreibung der Versuche.

#### [3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure.

a) *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure wird in der 10-fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, die Lösung in der Siedehitze bis zur beginnenden Ausscheidung farbloser Krystalle mit Chlor behandelt. Beim Abkühlen vervollständigt sich die Absonderung des Dichlor-Derivates. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp.  $241^{\circ}$ .

0.1652 g Sbst.: 0.3280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0424 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1434 g Sbst.: 0.1305 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$  (168.07). Ber. C 54.03, H 2.59, Cl 22.80.

Gef. » 54.17, » 2.87, » 22.51.

b) Nach dem vom Phenol-phthalein-oxim her bekannten Verfahren wird das Oxim des 3'.5'.3''.5''-Tetrachlor-phenolphthaleins (siehe weiter unten) dargestellt und in der Wärme in wäßrig-alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gespalten. Die Ketosäure fällt nach dem Verkochen des Alkohols beim Abkühlen sehr vollständig aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp.  $241^{\circ}$ .

0.2227 g Sbst.: 0.4458 g  $\text{CO}_2$ , 0.0541 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 54.03, H 2.59.

Gef. » 54.61, » 2.72.

#### [3'.5'-Dibrom-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure.

a) Zu einer Lösung von 1 Tl. *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure in 10 Tln. Eisessig wird in der Siedehitze eine Mischung von 2 Tln. Brom in 5 Tln. Alkohol gefügt. Beim Erkalten krystallisiert die farblose Dibrom-ketosäure aus. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp.  $248^{\circ}$  (praktisch identisch mit dem Schmelzpunkt der

von P. Friedländer und A. Stange<sup>1)</sup> durch Säurespaltung des Tetrabrom-phenolphthalein-oxims erhaltenen Produktes).

0.1962 g Sbst.: 0.3020 g CO<sub>2</sub>, 0.0363 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (399.97). Ber. C 42.02, H 2.02.

Gef. » 41.99, » 2.07.

b) Erhalten durch »Oximspaltung« des 3'.5'-Dibrom-phenolphthaleins. Schmp. 248°.

0.1846 g Sbst.: 0.2841 g CO<sub>2</sub>, 0.0347 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 42.02, H 2.02.

Gef. » 41.99, » 2.10.

c) Gewonnen durch »Oximspaltung« aus dem 3'.5'.3''-Tribrom-phenolphthalein. Schmp. 248°.

0.1934 g Sbst.: 0.3002 g CO<sub>2</sub>, 0.0378 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 42.02, H 2.02.

Gef. » 42.35, » 2.19.

Anmerkung: Für die im Vorstehenden angegebene Stellung der Halogenatome in den Ketosäuren spricht die Tatsache, daß das Chlorderivat ein Oxim lieferte, dessen Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure Phthalsäure ergab. Das Halogen sitzt also in demselben Benzolring, wie die Hydroxylgruppe. Falls man Baeyers Tetrabrom-phenolphthalein als 3'.5'.3''.5''-Halogenderivat gelten läßt, ist durch die Identität der Dibromketosäure von Friedländer und Stange mit dem Produkt der Bromierung von *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure die Stellung der Bromatome in letzterem festgelegt, und bei dem analog gewonnenen Chlorderivat darf man dann wohl ebenfalls 3'.5'-Stellung des Halogens als sehr wahrscheinlich ansehen. Daraus ergibt sich dann wieder ein Rückschluß auf die Konstitution des über das Ketochlorid gewonnenen Tetrachlor-phenolphthaleins.

#### [3'-Chlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure.

Das Oxim des 3'-Chlor-phenolphthaleins liefert bei der Spaltung mit verd. Mineralsäure eine im Vergleich mit der halogenfreien Ketosäure in Wasser schon schwer lösliche, farblose Monochlor-ketosäure, die aber immerhin noch aus Wasser umkrystallisiert werden kann. In Eisessig ist sie leicht löslich. Schmp. 212°.

0.1366 g Sbst.: 0.3068 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O. — 0.1445 g Sbst.: 0.0740 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl (276.60). Ber. C 60.76, H 3.28, Cl 12.82.

Gef. » 61.27, » 3.45, » 12.67.

#### 3'-Chlor-phenolphthalein.

1 Tl. *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure wird mit 10 Tln. Zinntetrachlorid und etwas mehr als der berechneten Menge *o*-Chlor-phenol im

<sup>1)</sup> B. 26, 2261 [1893].

Ölbade am Rückflußkühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten tritt Rotfärbung ein, sowie Abscheidung eines zähflüssigen, rotbraunen Reaktionsproduktes. Nach 2 Stdn. wird erkalten gelassen, das über dem dunklen Bodensatze stehende Zinntetrachlorid abgegossen und ersterer bis zum Verschwinden des Phenolgeruches mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit Natronlauge behandelt, wobei sich das Phthalein mit intensiver Farbe löst, die Lösung abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Das als dicker, bräunlich- bis gelblich-weißer Niederschlag ausfallende Phthalein wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und zur Reinigung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Die praktisch farblos gewordene Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Das Phthalein scheidet sich dabei in Form krystallinischer Krusten ab.

Diese Darstellungsmethode wurde mit sinngemäßen Änderungen bei allen durch Kondensation von Ketosäuren mit Phenolen gewonnenen Phthaleinen angewandt und wird daher in den einzelnen Fällen nicht mehr besonders erwähnt.

0.2024 g Sbst.: 0.5050 g CO<sub>2</sub>. — 0.1690 g Sbst.: 0.4201 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1898 g Sbst.: 0.4742 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.2052 g Sbst.: 0.0808 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl (352.66). Ber. C 68.08, H 3.71, Cl 10.07.  
Gef. » 68.07, 67.82, 68.16, » —, 3.90, 3.85, » 9.74.

Schmp. 201°. Wird beim Aufbewahren im Schwefelsäure-Exsiccator ziegelrot, an freier Luft wieder heller (hell lachsfarben).

### 3'-Brom-phenolphthalein.

Aus *p'*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure und *o*-Brom-phenol. Schmp. 118° (?). Augenscheinlich unrein (Gemisch), worauf auch die Analyse hinweist. Mehrfaches Umkrystallisieren führte nicht zum Ziel. Hell lachsfarben.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br (397.12). Ber. C 60.46, H 3.30, Br 20.13.  
Gef. » 61.44 bis 62.64, » 3.39 bis 3.77, » 14.73.

### 3'.5'-Dichlor-phenolphthalein.

Durch Kondensation von [3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure mit Phenol gewonnen. Farbloses Pulver vom Schmp. 220°.

0.1893 g Sbst.: 0.4311 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 0.1143 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (387.12). Ber. C 62.05, H 3.13, Cl 18.32.  
Gef. » 62.13, » 3.13, » 18.64.

### 3'.5'-Dibrom-phenolphthalein.

Erhalten aus [3'.5'-Dibrom-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure und Phenol. Hellgelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 238°.



0.1942 g Sbst.: 0.3588 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O. — 0.1436 g Sbst.: 0.1137 g AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (476.04). Ber. C 50.44, H 2.54, Br 33.58.  
Gef. » 50.40, » 2.71, » 33.70.

### 3'.5'.3"-Trichlor-phenolphthalein.

Produkt der Kondensation von [3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure mit *o*-Chlor-phenol. Farblos. Schmp. 122°.

0.1954 g Sbst.: 0.4071 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 0.1138 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> (421.57). Ber. C 56.95, H 2.63, Cl 25.23.  
Gef. » 56.84, » 2.79, » 25.36.

### 3'.5'.3"-Tribrom-phenolphthalein.

Gewonnen aus [3'.5'-Dibrom-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure und *o*-Brom-phenol. Farblos. Schmp. 124°.

0.2582 g Sbst.: 0.4100 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O. — 0.1889 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> (554.95). Ber. C 43.27, H 2.00, Br 43.21.  
Gef. » 43.32, » 2.21, » 43.12.

### Ketochlorid des Phenol-phthaleins.

(2'.3'.5'.2".3".5"-Dekachlor-4'.4"-keto-6'.6"-*R*-hexenphthalein) (V.).

1 Tl. Phenol-phthalein und 10 Tle. einer Mischung von 90 Vol.-Proz. Eisessig und 10 Vol.-Proz. rauchender Salzsäure, in der sich das Phthalein nur zum Teil löst, werden bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung mit gasförmigem Chlor behandelt. Dabei löst sich der anfangs vorhandene Bodenkörper auf. Die Lösung bleibt 24 Stdn. ruhig stehen und scheidet während dieser Zeit einen schön krystallinischen, farblosen Niederschlag ab. Nach dem Abnutschen und Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt das Produkt den Schmp. 218° und erweist sich als unlöslich in Laugen.

0.2012 g Sbst.: 0.2630 g CO<sub>2</sub>, 0.0241 g H<sub>2</sub>O. — 0.1036 g Sbst.: 0.2232 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub> (664.7). Ber. C 36.12, H 0.91, Cl 53.35.  
Gef. » 35.66, » 1.34, » 53.30.

### 3'.5'.3".5"-Tetrachlor-phenolphthalein.

Das Ketochlorid des Phenol-phthaleins wird unter Erwärmen in Eisessig gelöst und nach und nach mit einer Lösung von Zinn in mäßig konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die bei fortgesetztem Erwärmen zunächst auftretende Gelbfärbung wieder verschwunden ist. Beim Abkühlen scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der sich

durch seine Löslichkeit in Alkalien mit blauvioletter Farbe als Phthalein erweist. Seine Konstitution ergibt sich aus der Tatsache, daß die Oximspaltung zur [3'.5'-Dichlor-4'-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure führt. Schmp. 225°.

0.1986 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1192 g Sbst.: 0.1512 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (456.02). Ber. C 52.65, H 2.21, Cl 31.10.

Gef. » 52.61, » 2.31, » 31.38.

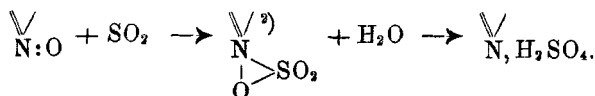
Alle Halogen-Bestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

## 156. Edmund Speyer und Alfred Gustav Becker: Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf China-Alkaloide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 24. März 1922.)

Gelegentlich der Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd auf Chinin gelang es uns, eine basische Verbindung zu isolieren, deren Analysenwerte auf die Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinwiesen. Die Verbindung war optisch linksdrehend und durch gute Salzbildung ausgezeichnet. Da sie nach Zugabe einer angesäuerten Jodkalium-Lösung Jod abschied, so lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um die Entstehung eines Amin-oxyds handelt. Im Gegensatz hierzu konnten Freund und Speyer<sup>1)</sup> bei den von ihnen hergestellten Amin-oxyden in der Morphin-Reihe die Bildung wohl definierter Jodhydrate feststellen. Auch in unserem Falle trat vorübergehend die Bildung eines Jodhydrats ein, dasselbe war jedoch so zersetzlich, daß wir von einer näheren Untersuchung desselben Abstand nehmen mußten. Für die Entstehung eines Amin-oxyds sprach auch sein Verhalten schwefliger Säure gegenüber, denn Amin-oxyde werden durch schweflige Säure in die Ausgangsbasen zurückverwandelt, ein Reaktionsvorgang, der durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:



Auch in unserem Falle gelang es, die Verbindung von der Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch schweflige Säure in das Chinin zurückzuverwandeln.

<sup>1)</sup> B. 43, 3310 [1910].    <sup>2)</sup> B. 32, 2507 [1899].