

Über die Verbindungen des Phtalimids mit Phenolen

(Vorläufige Mittheilung.)

von

Dr. Oscar Ostersetzer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1889.)

In dem deutschen Reichspatente Nr. 44268 vom 25. August 1887, welches seither erloschen ist, wird Herrn Dr. Ludwig Reese in Leipzig der gesetzliche Schutz für ein Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes zugesprochen, den der Erfinder Phtalimidblau nennt und seiner chemischen Natur nach als „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ bezeichnet.

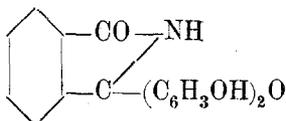
Derselbe wird nach der Patentschrift durch Condensation eines Moleküls Phtalimid mit zwei Molekülen Resorcin vermittelt concentrirter Schwefelsäure bei 100° dargestellt, die entstandene Sulfosäure durch Zusatz von Wasser, in dem sie unlöslich ist, abgeschieden und in das Natronsalz überführt.

Die Verbindung, über deren Constitution nichts Näheres bekannt ist, schien mir aus folgenden Gründen zur Untersuchung einzuladen.

Erstens bedarf die Benennung „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ einer Richtigstellung, respective des Ersatzes durch eine, der Constitution des Körpers thatsächlich entsprechende Nomenclatur; als „Phtalimidin“ bezeichnet Graebe¹ das Reductionsproduct des Phtalimids von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagright NH$, von dem doch der vorliegende Körper unmöglich deriviren kann.

¹ Berliner Berichte, 17, 2598.

Zweitens aber vermuthete ich aus der Analogie der Darstellungsweise, dass wir es da mit dem Sulfoderivate eines dem Fluorescëin conform zusammengesetzten Körpers zu thun haben, der sich von demselben durch die Imidgruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms unterscheidet, und dessen Constitution durch folgendes Schema versinnlicht werden könnte.



Um mir über die Stiehhältigkeit dieser Vermuthung Klarheit zu verschaffen, unternahm ich es, das Verhalten dieses Körpers wie auch das Verhalten des Phtalimids gegen andere Phenole näher zu untersuchen und festzustellen, wie weit dem Phtalimid die Fähigkeit, phtalëinartige Derivate zu bilden, zukommt.

Wenn auch meine bisherigen Versuche noch kein positives Ergebniss lieferten, so will ich doch die erhaltenen Resultate veröffentlichen, um mir für die nächste Zeit das Anrecht auf dieses Gebiet zu wahren.

Zur Darstellung der Sulfosäure wurden ein Molekül Phtalimid und zwei Moleküle Resorein innig vermischt, mit ungefähr dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren solange erhitzt, bis die Masse homogen und dünnflüssig geworden ist; die grünlich schwarze Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verrührt, wobei sich die Sulfosäure abscheidet.

Nach dem Absaugen wurde in Alkohol gelöst und auskrystallisiren gelassen, wobei sich das schwerer lösliche Phtalimid zuerst abscheidet und auf diese Weise entfernt werden kann.

Die Sulfosäure kann aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden; lässt man die alkoholische Lösung derselben bei Zimmer-temperatur stehen, so zeigen sich bei entsprechender Concentration wohl Anfänge von Krystallisation, die hie und da sogar ziemlich deutliche Gestalt annehmen; später aber verwischen sich dieselben wieder, es bildet sich eine syrupöse Masse, die nach Entfernung des Alkohols zu einem braunen Kuchen erstarrt.

Derselbe zerfällt nach dem Trocknen zu einem hellgelben Pulver, welches sich durch Umlösen in siedender Essigsäure reinigen lässt.

Das so erhaltene mikrokristallinische Product ist von hellgelber Farbe und nicht unzersetzt schmelzbar: in Benzol, Chloroform und Äther ist es unlöslich, in Äthyl-, Methylalkohol und Essigsäure löst es sich, besonders beim Erwärmen, leicht und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel durch Wasserzusatz ausfällen.

In Alkalien und deren Carbonaten löst es sich mit tieferer Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung in der Wärme und scheidet die Lösung beim Verdünnen ein gelblich graues Nitroproduct ab; die Lösung in Schwefelsäure zeigt eine tief blaurothe Farbe und lässt auf Wasserzusatz ein schmutzig graues Zersetzungsproduct zu Boden fallen. Verbrennung, Schwefel- und Stickstoffbestimmung führen übereinstimmend zu der Formel $C_{20}H_{13}O_7NS$, welche Zusammensetzung der eingangs erwähnten Voraussetzung entspricht.

Von Derivaten, die durch ihre Natur über die Constitution des Körpers Aufschluss ertheilen könnten, wurden Folgende darzustellen versucht.

Natronsalz.

Löst man die Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge und versetzt mit einem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols, so scheiden sich aus der stark fluorescirenden Lösung dunkel gefärbte Krystalle aus, die abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen werden; durch Wiederauflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol können sie leicht rein erhalten werden und besitzen dann die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7NSNa + 7H_2O$. Es ist folglich von den drei ersetzbaren Wasserstoffatomen nur eines durch Natron ersetzt und kann das Salz daher als zweifach saures bezeichnet werden.

Das Natronsalz, wie auch das genau auf dieselbe Art erhaltliche Ammoniumsals sind in Wasser leicht löslich und färben animalische Fasern in trüben graublauen Tönen an; mit den Salzen aller nicht der Gruppe der Alkalien angehörenden Metalle geben sie in Wasser unlösliche Niederschläge.

Acetylverbindung.

Erhitzt man die Verbindung mit dem 3—4fachen Gewichte Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 150—160° und giesst die so erhaltene tiefrothe Lösung in absoluten Alkohol, so scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab; derselbe wurde in heisser Essigsäure gelöst, mit überschüssigem Alkohol versetzt und durch öfteres Wiederholen dieser Operation in reinem Zustande erhalten.

Bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen, zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_7NS \cdot (C_2H_3O)_2$, es sind folglich zwei Hydroxylwasserstoffe durch den Acetylrest ersetzt, während die anderen zwei Hydroxyle offenbar wie beim Fluorescëin unter Wasserabspaltung die Bindung beider Resorcinmoleküle unter einander bewerkstelligt haben.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure beim Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten, rascher auf Zusatz von Alkohol als gelbgrünes krystallinisches Pulver aus.

Wässerige und alkoholische Alkalien lösen sie mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz; gegen Reagentien, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure verhält sie sich der nicht acetylrirten Verbindung sehr ähnlich.

Es wurde ferner versucht, Derivate darzustellen, die darüber Aufschluss geben könnten, was für eine Function und Stellung dem Schwefelsäurerest im Molekül zukommt.

Obwohl die Zusammensetzung dafür spricht, dass es sich hier um eine Monosulfosäure handelt, gelang es doch nicht, an dem Körper eine jener Reactionen durchzuführen, die den aromatischen Sulfosäuren eigen sind.

Versuche, die SO_3H -Gruppe durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr abzuspalten, oder aber durch Einwirkung von PCl_5 ein Sulfochlorid darzustellen, blieben erfolglos; da ferner die fast vollkommene Unlöslichkeit in Wasser auch eine bei den übrigen Sulfosäuren seltene Eigenschaft ist, so möchte ich mich veranlasst sehen, die Substanz nicht als Sulfosäure anzusprechen, sondern mit jenem Körper für verwandt zu halten, den Bayer¹ aus Phtalsäureanhydrid, Resorcin und

¹ Annalen f. Ch. u. Ph., 183, 27.

Schwefelsäure bei 100°, also auf eine der Darstellung vorliegender Verbindung ganz analoge Weise erhalten hat.

Bayer lässt es bei seiner Substanz dahingestellt sein, ob die Schwefelsäure mit einem Hydroxyl eine ätherartige Verbindung bildet (wogegen in unserem Falle allerdings die Darstellbarkeit einer Diacetylverbindung spricht), oder ob sich das SO_3 an die CO-Gruppe anlagert.

Vielleicht wird es mir in einer nächsten Mittheilung gelingen, diese Frage ihrer Lösung zuzuführen.
