

EINE NEUE SYNTHESE DES TETRABROM-m-KRESOL-SULFOPHTHALEINS

Von F. SIROKMÁN und L. ÖTVÖS

Institut für organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 29. März 1958)

Es wurde eine neue Synthese des Tetrabrom-m-kresol-sulfophthaleins durch Kondensation des m-Kresols und o-Sulfobenzoesäureanhydrids mit Phosphorpentoxid-Katalysator, Bromierung des rohen m-Kresol-sulfophthaleins in wässriger Lösung, und durch eine anschließende extractive Reinigung verwirklicht.

Die Phthaleinverbindungen sind als Indikatorfarbstoffe von großer Bedeutung. Der eine Typ dieser Verbindungen wird aus verschiedenen Phenolen und Phthalsäureanhydrid [1]—[4] und der andere aus verschiedenen Phenolen und o-Benzoe-sulfosäureanhydrid [5]—[7] hergestellt. Ferner finden auch bromierte Phthaleinabkömmlinge als Indikatoren eine Verwendung.

Durch Kondensation des m-Kresols und o-Sulfobenzoesäureanhydrids entsteht das m-Kresolsulfophthalein (I) und mittels Bromierung desselben das Tetrabrom-m-kresol-sulfophthalein (II).

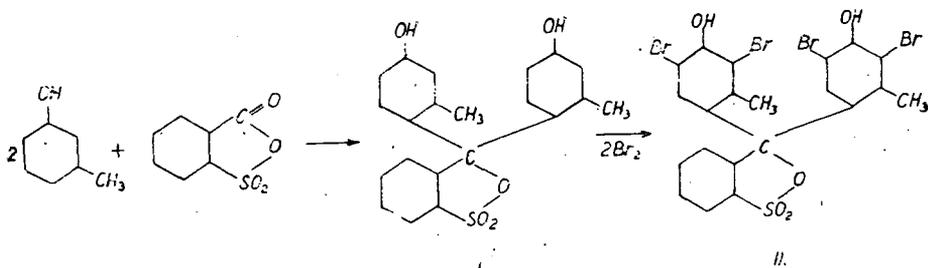


Fig. 1

Das Studium des Mechanismus der Phthaleinbildung [8]—[10] hat ergeben, daß die Kondensation in zwei Stufen abläuft. Das nukleophile Kohlenstoffatom des Phenols greift die elektrophile Carbonylgruppe des Anhydrids an.

In der Literatur ist die Herstellung des m-Kresol-sulfophthaleins von ORNDORFF und PURDY [6] beschrieben worden. Bei der Kondensation macht sich — obwohl von den obigen Autoren nicht erwähnt — eine hochgradige

Verharzung bemerkbar, weshalb die Reindarstellung der Verbindung und ihre anschließende Bromierung in Eisessig zwecks Herstellung des Tetrabrom-m-kresol-sulfophthaleins nur mit einer sehr niedrigen Ausbeute möglich ist.

Die Kondensation wird entweder mit Zinkchlorid katalysiert oder auch ohne Katalyse vorgenommen. Da es uns nicht gelang, die in der Literatur angegebenen Ausbeuten zu erreichen, haben wir — teils auf Grund analoger Reaktionen — die Wirkung verschiedener Reagentien (Aluminiumchlorid, Phosphorpenoxyd, Phosphorpenoxyd + Zinkchlorid) als Katalysatoren untersucht. Von diesen Katalysatoren vermag das Phosphorpenoxyd die Kondensation am schnellsten zu verwirklichen. Auch im Falle der Stannichlorid-Katalyse war eine beträchtliche Farbstoffbildung zu beobachten, obwohl die Verharzung eine sehr hochgradige war. Die Katalyse mit Schwefelsäure, Toluolsulfosäure bzw. Aluminiumchlorid zeigte keine positiven Ergebnisse. Kondensationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Chlorbenzol, Trichloräthylen, Toluol) führten ebenfalls nur in geringer Ausbeute zu m-Kresol-purpur, und zwar in geringerer Menge als ohne Lösungsmittel, obwohl sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels erhöhte, wodurch der elektrophile Substitutionsmechanismus bewiesen wurde. Wegen der Schwierigkeit einer Reindarstellung des m-Kresol-sulfophthaleins mit vorzüglicher Ausbeute haben wir das Tetrabrom-m-kresol-sulfophthalein unter Anwendung von Phosphorpenoxyd als Katalysator, durch Bromieren des ungereinigten m-Kresol-sulfophthaleins in wässriger Lösung und darauffolgender Reinigung mittels Extraktion hergestellt. Bei der Abtrennung von den Harzen haben wir die auffallenden Unterschiede in der Acidität des Bromkresolgrüns und der Harzprodukte vorteilhaft angewendet. Bei der wässrig-alkalischen Extraktion der das Harz und das Bromkresolgrün enthaltenden Chloroformlösung geht das letztere — als stärkere Säure — bei niedrigerem pH in die wässrig-alkalische Phase über. Aus der alkalischen Lösung ist dann das Bromkresolgrün durch Ausfällen mit Salzsäure in reiner Form zu erhalten.

Experimenteller Teil

18,4 g (0,1 Mol) o-Sulfo-benzoesäureanhydrid und 23 ml (24 g, 0,22 Mol) m-Kresol wurden in einem mit Claisen-Aufsatz versehenen Kolben von 300 ml Inhalt gegeben, mit einem KPG-Rührer gerührt und das Gemisch bei 108°C gehalten (die äußere Temperatur von 108°C wurde durch Kochen einer gesättigten NaCl Lösung gesichert). In kleinen Anteilen setzte man dem Gemisch binnen etwa 20 Minuten 15 g Phosphorpenoxyd hinzu, worauf eine Rotfärbung und ein Eindichten eintritt. Es wurde noch eine halbe Stunde lang erwärmt und dann vorsichtig mit 150 ml Wasser versetzt. Wegen der Anwesenheit des Phosphorpenoxyds tritt eine heftige Erwärmung ein. Die wässrige Lösung wurde weiter gekocht und 20 ml einer Eisessiglösung, die 10 ml Brom enthält, tropfenweise hinzugefügt. Inzwischen mußte kontrolliert werden, ob die Bromierung in entsprechender Weise stattgefunden hat. (Man nahm 1 ml Emulsion heraus und verdünnte sie mit Wasser. Tritt auf Säurezusatz Rotfärbung ein, so mußte die Bromierung fortgesetzt werden; war die Lösung gelb, so war kein m-Kresol-purpur mehr vorhanden und die Bromie-

rung war als beendet zu betrachten. Überbromierung vermindert die Ausbeute!) Nun wurde die Emulsion abgekühlt und das Tetrabrom-*m*-kresol-sulfophthalein dreimal mit je 100 ml Chloroform aus der sauren Lösung extrahiert. Die Chloroformextrakte wurden vereint und unter Schütteln mit 10%-igem NaOH bis zum Auftreten blaugrüner Farbe alkalisiert. (Die Trennung von den Harzen beruht — wie bereits erwähnt — auf den verschiedenen Aciditäten, weshalb das Bromkresolgrün schon bei niedrigerem pH in die wässrig-alkalische Phase übergeht. Um aber eine möglichst einwandfreie Extraktion der Substanz zu erreichen, ist eine erste alkalische Grenze erforderlich.) Die Chloroformlösung wurde mit 100 ml Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt, worauf der Farbstoff in die alkalisch-wässrige Phase überging. Diese wurde im Scheidetrichter von der unteren Chloroformschicht abgetrennt und die dunkelgrüne Lösung mit 3.N Salzsäure vorsichtig angesäuert, wobei darauf zu achten ist, daß der Farbstoff nicht als Öl austrete. Der dekantierte Niederschlag wurde achtmal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und dann zur Trockene eingeeengt. Auf diese Weise wurden 3,5 g blaßrosafarbigen Tetrabrom-*m*-kresol-sulfophthaleins erhalten. Bleibt die Substanz nicht in fester Form zurück, so kann sie mittels Kühlung und Rühren mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden. Die bei der alkalischen Ausfällung erhaltene, zuerst abgetrennte Chloroformfraktion wird im Vakuum eingedampft; das so entstandene Produkt enthält noch beträchtliche Mengen *m*-Kresolpurpurs. Es wird auf ähnliche Weise — unter Verwendung von 2,15 ml Brom — erneut bromiert. Dabei gibt man auch von den Lösungsmitteln proportional geringere Mengen zu, worauf 1 g Farbstoff von ähnlichem Reinheitsgrade wie der erste entsteht.

Gesamtausbeute 4,5 g, aus Eisessig umkristallisierbar.

Analyse: $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$ berechnet: Br 45,72

Mol.-Gew.: 697,83 gefunden: Br 45,60

* * *

Die Untersuchung dieses Themas wurde von den Budapester Feinchemikalien-Werken unterstützt. Die Verfasser sprechen Frau K. LAKOS—LÁNG für die Durchführung der Analysen ihren aufrichtigen Dank aus.

Literatur

- [1] Bayer, A.: Annalen **202**, 36 (1880).
- [2] Copisarow, M.: J. Chem. Soc. **117**, 209 (1920).
- [3] Blicke, F. F. et al.: a) J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1865 (1929).
b) Ibid. **54**, 1446 (1932).
c) Ibid. **54**, 1465 (1932).
d) Ibid. **56**, 923 (1934).
- [4] Orndorff, W. R. et al.: a) J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2483 (1924).
b) Ibid. **48**, 283 (1926).
- [5] Anschütz, R., E. Molineus: Annalen **415**, 53 (1918).
- [6] Orndorff, W. R., A. C. Purdy: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2212 (1926).
- [7] Cohen, J. B.: Publ. Health Repts. **38**, 199 (1923).
- [8] Orndorff, W. R., F. W. Sherwood: J. Amer. Chem. Soc. **45**, 486 (1923).
- [9] Orndorff, W. R., R. S. Vase: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1896 (1924).
- [10] Orndorff, W. R., R. T. K. Cornwell: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 981 (1926).

INDEX

<i>J. I. Horváth</i> : Classical Theory of Physical Fields of Second Kind in General Spaces	3
<i>I. Ketskeméty</i> : Bestimmung der relativen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzausbeute durch Polarisationsmessungen	18
<i>I. Ketskeméty, N. Marek und B. Sárkány</i> : Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Absorptions- und Polarisationspektrum einer fluoreszierenden Morinverbindung	21
<i>L. Combay, J. Gyulai und I. Hevesi</i> : Herstellung von gepreßten Photoelementen aus CdS-Pulver	30
<i>M. T. Elek, J. Császár und T. Huszka</i> : Paper Chromatography of Amino Acid-Copper(II) Complexes	35
<i>P. Huhn und F. Márta</i> : On the Meaning of the Influencing Factor of the Homogeneous Chain Catalysis and Inhibition	38
<i>P. Huhn und M. T. Beck</i> : Einige rechnerische Überlegungen hinsichtlich sukzessiver Gleichgewichte	45
<i>M. T. Beck und I. Bárdi</i> : The Reduction of Cr(VI) by Different Reducing Agents	54
<i>M. T. Beck und S. Görög</i> : Determination of Complex Stability Constant from Catalytic Activity	59
<i>B. Matkovic und Ö. Kovács</i> : Chromatographische Trennung von Isomeren 3-Granatanolen	66
<i>B. Matkovic, K. Kirnoki und Gy. Németh</i> : Über die Isolierung von Porphyrin-Methylestern aus Knöllchen von <i>Lupinus luteus</i>	69
<i>F. Sirokmán und L. Cseh</i> : Eine neue Synthese des Tetrabrom-m-Kresol-Sulfophthaleins	73

