

Base in Säulen aus. Im Exsiccator über Kalihydrat verlor es nach und nach vollständig die Salzsäure. Es ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, dagegen in Aether und Chloroform unlöslich.

Um festzustellen, ob der freien Base die Formel  $C_9H_9ON$  oder  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  zukomme, hatten wir versucht, die Dampfdichte bei  $440^\circ$  zu bestimmen, doch trat theilweise Zersetzung ein. Der Siedpunkt spricht aber gegen die verdoppelte Formel.

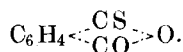
Wir sind damit beschäftigt, Aethylphtalimid und Phtalimid in derselben Weise zu reduciren.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 294. C. Graebe und B. Zschokke: Ueber Thiophtalsäureanhydrid.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Schreder<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Phtalsäurephenyläther ein geschwefeltes Phtalsäureanhydrid,  $C_8H_4SO_2$ , erhalten. Da nun obiger Aether aus Phtalylchlorid gewonnen wird, so ist es nach unseren augenblicklichen Kenntnissen am wahrscheinlichsten, dass die Constitution des Thiophtalsäureanhydrids folgender Formel entspricht:



Von dieser Voraussetzung ausgehend, haben wir diese Verbindung von Neuem untersucht. Zur Darstellung derselben ist es unnöthig, den Phtalsäurephenyläther anzuwenden; man kann Natriumsulfhydrat direct auf Phtalylchlorid einwirken lassen. Letzteres wurde zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat zugetropft. Die Reaction ist sehr heftig; es ist daher zweckmässig, sie durch Abkühlen zu mässigen. Es wurde etwas mehr Natriumsulfhydrat angewendet als der Berechnung entspricht.

Die Bedingungen, unter denen die beste Ausbeute erhalten wird, wollen wir noch genauer feststellen, da sich neben obigem Anhydrid noch andere schwefelhaltige Verbindungen bilden. Während dem Zutropfen entweicht Schwefelwasserstoff und scheidet sich ein Theil des gebildeten Körpers aus. Nachdem alles Phtalylchlorid hinzugegeben war, wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und nach dem Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 705.

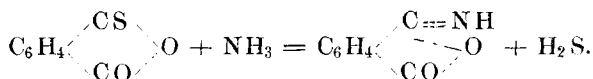
kalten filtrirt. Man erhält so einen gelb gefärbten, etwas über 100<sup>o</sup> schmelzenden Körper, derselbe wurde direct aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich beim Erkalten fast farblose oder hellgelbe Blättchen ausscheiden. Durch Sublimation oder Destillation mit Wasserdämpfen erhält man sie vollkommen farblos. Wir haben denselben Körper auch nach Schreder aus Phtalsäurephenyläther dargestellt und aus überzeugt, dass vollkommene Uebereinstimmung vorliegt.

Das Thiophtalsäureanhydrid schmilzt bei 114<sup>o</sup> und siedet<sup>1)</sup> unzersetzt bei 284<sup>o</sup>; also fast genau bei derselben Temperatur wie Phtalsäureanhydrid.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich reichlich. Es ist in Wasser sehr wenig, reichlich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform löslich, weniger in kaltem Alkohol. In der Kälte und bei mässigem Erwärmen löst es sich in Alkalien und wird durch Säuren unverändert als Anhydrid gefällt; bei längerem Kochen mit Natronlösung oder Ammoniak wird Phtalsäure gebildet. Durch Erhitzen mit Kupfer konnte der Schwefel nicht entzogen werden.

Bisher ist es uns nicht geglückt, das Thiophtalsäureanhydrid in Salze in fester Form oder Aether zu verwandeln. Mit Alkohol und Salzsäuregas bei 100<sup>o</sup> behandelt, blieb es unverändert. Als der Versuch in zugeschmolzener Röhre bei 150<sup>o</sup> ausgeführt wurde, trat Schwefelwasserstoffentwicklung auf und war Phtalsäure gebildet worden.

Leitet man Ammoniak in erwärmtes Thiophtalsäureanhydrid, so entweicht Schwefelwasserstoff in grosser Menge und es bildet sich Phtalimid. Auch beim Kochen mit Ammoniaklösung wird der Schwefel mit Leichtigkeit durch Stickstoff ersetzt und man erhält gleichfalls Phtalimid. Nimmt man an, dass im Phtalimid, entsprechend der Bildung aus Phtalylehlorid, der Stickstoff nur mit einem Atom Kohlenstoff verbunden ist, so ergibt sich für das Verhalten des Thiophtalsäureanhydrids folgende Gleichung:



Von besonderem Interesse erschien es, die Thiophtalsäure mit hydroxybirten Benzolen zu behandeln. Ist obige Formel richtig, so kann durch Resorcin entweder unter Schwefelwasserstoffabspaltung Fluoresceïn oder unter Wasserabspaltung ein geschwefeltes Derivat des

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids ist zu niedrig angegeben. Ich habe ihn öfters und mit verschiedenen Thermometern, deren Siedepunkt mit Naphthalin und Benzophenon verglichen war, bestimmt und habe als Mittel für 760mm Druck 284.5<sup>o</sup> berechnet. Bei 729mm Druck wurde 282.5<sup>o</sup> und bei 719mm 281.8<sup>o</sup> beobachtet (Thermometer ganz im Dampf).

letzteren entstehen. Wir haben nun gefunden, dass sich beide Reaktionen ausführen lassen.

Erhitzt man Thiophtalsäureanhydrid und Resorcin entsprechend den Angaben, die Baeyer für Fluoresceïn gemacht hat, auf 195 bis 200°, so beobachtet man eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Wir erhielten ein Produkt, welches aus Fluoresceïn bestand, das nur wenig schwefelhaltig war und zwar wesentlich in Folge von beigemengter Thiophtalsäure.

Wir behandelten dann Resorcin mit Thiophtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Beim Erwärmen auf 110—120° trat eine zu heftige Reaktion ein, so dass viel verkohlte. Jedoch liess sich ein Fluoresceïn isoliren, dessen alkalische Lösungen sich wesentlich von denen des Fluoresceïns unterscheiden und welches 7.8 pCt. Schwefel enthielt; an Stelle von 9.2 pCt., welches die Formel  $C_{20}H_{12}SO_4$  verlangt.

Unter folgenden Bedingungen wurde eine bessere Ausbeute erzielt. 8 g Thiophtalsäureanhydrid und 11 g Resorcin wurden in der Kälte mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben und einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Masse sich bräunt. Man wärmt auf dem Wasserbad; bei 30—40° wird die ganze Masse schwarz und fest, dann bei weiterem Erwärmen weich und schliesslich rothbraun und dünnflüssig. Es wurde während 4—5 Stunden erwärmt.

Hierbei sublimirt etwas Thiophtalsäure, die man in einem über die Schale gestellten Trichter auffangen und wieder in die Masse bringen kann. Auftreten von Schwefelwasserstoff war nicht zu beobachten; nur gegen Ende der Reaktion machte sich der Geruch von etwas schwefliger Säure bemerkbar. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, dann in kohlen saurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Zum Entfernen der noch beigemengten Thiophtalsäure wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen.

Das Thiofluoresceïn ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Benzol und Chloroform lösen es nicht. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluorescenz. Die Färbung der alkalischen Lösungen ist etwas weniger gelblich als die des gewöhnlichen Eosins. Auch durch das Absorptionsspectrum unterscheidet es sich von dem Fluoresceïn. Die Absorption der Lösung in Ammoniak ist sehr intensiv und rückt bis zur Linie D vor und bei sehr verdünnten Lösungen beobachtet man einen Streifen zwischen E bis nahe an F.

In Eisessig gelöst und mit Brom behandelt, bildet sich ein geschwefeltes Eosin, dessen Salze Seide färben. Der Farbenton ist röther wie der des gewöhnlichen Eosins.

Genf. Universitätslaboratorium.