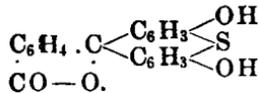


418. Richard Meyer: Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. I.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Untersuchung, über welche nachstehend berichtet werden soll, und welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Szanecki unternommen habe <sup>1)</sup>, bezweckte die Gewinnung neuer Beiträge zur Frage der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Fluorescenz organischer Verbindungen. Besonders sollte der Einfluss des Austausches von Sauerstoff gegen Schwefel studirt werden. Hierüber liegt bisher nur ein beschränktes Beobachtungsmaterial vor. Die Fluorescenz der Thiazinfarbstoffe, der Thiopyronine und der Thiazolkörper habe ich schon a. a. O. erörtert <sup>2)</sup>.

Vor längerer Zeit nahm die Soc. Gilliard P. Monnet und Cartier in Paris ein Patent auf die Darstellung geschwefelter Fluoresceine <sup>3)</sup>, nach welchem Dichlorfluorescein durch Erhitzen mit Schwefelnatrium in ein Thiodichlorfluorescein übergeht, dessen Brom- und Jod-Derivate Wolle und Seide violet färben und als Cyclamine bezeichnet worden sind. Die Alkalisalze der Bromverbindung sollen sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe, ohne Fluorescenz, lösen <sup>4)</sup>. Die Muttersubstanz dieser Körper, das entsprechend geschwefelte Fluorescein, ist später auf K. Heumann's Veranlassung von M. Wyler dargestellt und untersucht worden <sup>5)</sup>. Seine Analysen zeigten, dass beim Erhitzen von Fluorescein mit Schwefelnatrium ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt wird; wahrscheinlich erfolgt diese Substitution im Pyronringe und der Körper besitzt die Formel



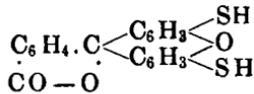
Ich werde noch darauf zurückkommen. Dieses einfach geschwefelte Fluorescein — von Wyler Thiofluorescein genannt — zeigt in seinen Alkalilösungen eine viel schwächere Fluorescenz als Fluorescein; die Lösung seines Tetrabromderivates fluorescirt garnicht. Wyler stellte auch das Chlorid seines Thiofluoresceins dar, und mittels desselben die einfach geschwefelten Rhodamine; ihre Lösungen fluoresciren gelb.

<sup>1)</sup> Die ersten Ergebnisse dieser Arbeit wurden kurz schon auf der Münchener Naturforscher-Versammlung (Sept. 1899) mitgetheilt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 24, 500, 506; diese Berichte 21, 512.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 52139, 26. April 1889. <sup>4)</sup> Schultz-Julius, Tabellen der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 141. <sup>5)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

Im vergangenen Jahre hat ferner L. Gattermann ein »Thiofluoresceïn« beschrieben<sup>1)</sup>, welches er durch Umsetzung von Fluoresceïnchlorid mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid erhielt und dem unzweifelhaft die Formel

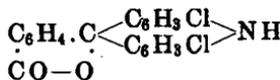


zukommt. Es bildet tiefblaue, alkalische Lösungen, von welchen Fluorescenz nicht erwähnt wird. Ich habe es darstellen lassen und mich überzeugt, dass Fluorescenz in der That nicht vorhanden ist.

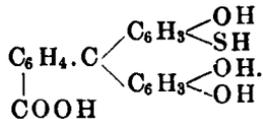
Der Wyler'sche Körper ist bisher nur in der Dissertation seines Entdeckers beschrieben. Es schien daher wünschenswerth, ihn nochmals darzustellen, um wo möglich die über ihn gemachten Angaben zu bestätigen. Ausserdem aber war zu hoffen, dass man mit seiner Hülfe auf ähnlichem Wege wie der, welcher früher vom Fluoresceïn zum Fluoran führte, zu einem geschwefelten Fluoran gelangen könnte, ein Wunsch, der freilich nicht in Erfüllung ging.

Unsere Beobachtungen über Darstellung und Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen Wyler's überein. Obwohl sein Constitutionsbeweis durchaus nicht stichhaltig ist, hat er mit seiner Formel doch höchst wahrscheinlich das Richtige getroffen. Er stützt sich auf die Thatsache, dass er durch Erhitzen seines Thiofluoresceïnchlorids mit Ammoniak ein Imid erhielt, welches sich als identisch erwies mit dem auf dieselbe Weise aus Fluoresceïnchlorid und Ammoniak entstehenden Körper<sup>2)</sup>.

Für diesen nimmt er die Formel



als erwiesen an, wofür aber keinerlei Anhaltspunkt vorliegt. — Dagegen folgt in der That die von ihm angenommene Formel seines Thiofluoresceïns mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus einem anderen Versuche Wyler's. Er erhielt durch Eindampfen des Körpers mit Natronlauge eine Substanz, welche sich in Alkali mit blauvioletter Farbe löst und sich leicht wieder in Thiofluoresceïn zurückverwandelt. Wyler vermuthet in derselben das Analogon von Baeyer's »wahrem Phtaleïn des Resorcins«:

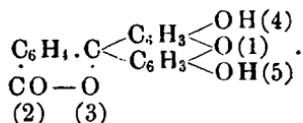


<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1127.

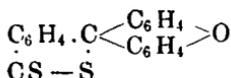
<sup>2)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. D. R.-P. 48980.

Obwohl die Substanz nicht analysirt wurde, zeigt doch ihre leichte Rückverwandlung in Thiofluoresceïn, dass dem Letzteren der Schwefel durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge nicht entzogen wird. Nach den weiter unten mitzutheilenden Erfahrungen ist nun der Schwefel im Lactonringe sehr lose, im Pyronringe sehr fest gebunden; das Wyler'sche Thiofluoresceïn enthält ihn daher wohl sicher im Pyronringe.

Einige Schwierigkeiten bereitet die Nomenclatur dieser Körper, besonders da Wyler und Gattermann zwei verschiedene Verbindungen mit demselben Namen belegt haben. Ich möchte deshalb für die Thioderivate des Fluorans bezw. Fluoresceïns eine Bezifferung vorschlagen:



Der Wyler'sche Körper erhält dann den Namen 1-Thiofluoresceïn; der Gattermann'sche 4.5-Dithiofluoresceïn; der weiter unten besprochene Körper

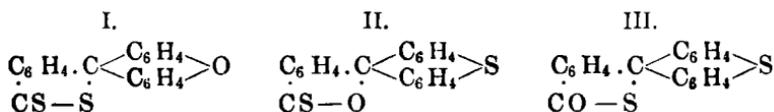


aber wäre als 2.3-Dithiofluoran zu bezeichnen.

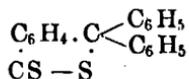
Da es nicht geglückt war, vom 1-Thiofluoresceïn zu dem entsprechenden 1-Thiofluoran zu gelangen, so suchten wir diesen Zweck mittels des Fluorans selbst zu erreichen. Versuche, in diesen Körper durch Schmelzen mit Schwefelnatrium oder mit Natriumbiosulfat Schwefel einzuführen, hatten indessen negative Resultate. Auch durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf Diphenylphthalid gelangten wir nicht zum Ziele. Dagegen zeigte sich, dass Fluoran sehr leicht mit Phosphorpentasulfid reagirt. Das Ergebniss war ein in schönen rothen Nadeln krystallisirender Körper, dessen Analysen aber zeigten, dass nicht ein, sondern zwei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt worden waren: wir hatten ein Dithiofluoran der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OS}_2$  in Händen. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bei gewöhnlicher Beobachtung ist keine Fluorescenz zu bemerken. Beim Durchleuchten mittels Geissler'scher U-Röhre <sup>1)</sup> zeigte sich aber, dass doch eine sehr schwache grüne Fluorescenz vorhanden ist. Der Schwefel ist sehr lose gebunden: durch Kochen mit alkoholischem Alkali wird Fluoran regenerirt.

<sup>1)</sup> R. Meyer, diese Berichte 31, 513.

Für die Constitution dieses Dithiofluorans ergeben sich zunächst die folgenden 3 Möglichkeiten:



Um einen Anhalt hierfür durch Analogie zu gewinnen, haben wir Phosphorpentasulfid auf Diphenylphtalid einwirken lassen. Das Ergebniss war ein ganz ähnliches: ein in ziegelrothen Nadeln krystallisirender Körper, dessen Analysen zur Formel eines Dithiodiphenylphtalids,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2$ , führten. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und verliert den Schwefel ebenso leicht wie das Dithiofluoran. Dem Dithiodiphenylphtalid kann nur die Formel



zukommen. In Folge der Analogie beider Körper in der Bildung, in den Eigenschaften und im Verhalten wird aber dadurch für das Dithiofluoran die obige Formel I im höchsten Grade wahrscheinlich.

Das Verhalten des Diphenylphtalids zeigt, wie leicht der Sauerstoff der Kohlenoxydgruppe in der Phosphorpentasulfidschmelze durch Schwefel ersetzt wird; bei Annahme der Formel I für das Dithiofluoran ergibt sich ferner, dass der Pyronsauerstoff von dieser Reaction unberührt bleibt. Ein Mittel, die Richtigkeit dieses Schlusses zu controlliren, bot sich in der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Xanthon. Es war zu erwarten, dass hierbei ein Körper von der Formel I entstehen würde; da der isomere Körper II bereits bekannt war<sup>1)</sup>, so mussten die Zusammensetzung und die Eigenschaften des zu erwartenden Reactionsproductes ohne Weiteres Aufschluss über dessen Constitution geben.



Xanthon reagirt mit Phosphorpentasulfid ebenso leicht wie Fluoran und Diphenylphtalid. Dabei entsteht ein ausserordentlich schöner Körper, welcher in langen, stahlblau glänzenden, im durchfallenden Lichte granatrothen Nadeln krystallisirt und sich von dem, bei Ausführung unserer Versuche allein bekannten Thioxanthon (II) als vollkommen verschieden erwies. Denselben Körper hat C. Graebe in

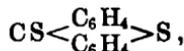
<sup>1)</sup> J. H. Ziegler, diese Berichte 23, 2469; C. Graebe und O. Schultess, Ann. d. Chem. 263, 1.

zwischen auf anderem Wege erhalten und mit dem Namen Xanthion (I) belegt<sup>1)</sup>.

Durch Phosphorpentasulfid wird somit der Ketonsauerstoff ebenso leicht gegen Schwefel ausgetauscht, wie der Sauerstoff des Lactonringes; derjenige des Pyronringes aber widersteht der Einwirkung. — Im umgekehrten Verhältnisse zur Leichtigkeit des Eintrittes steht die Festigkeit, mit der der Schwefel in diesen Körpern gebunden ist. Aus dem Xanthion wird er ebenso leicht eliminirt wie aus Dithiofluoran und Dithiodiphenylphtalid: durch Kochen mit alkoholischem Natron wird daraus Xanthon regenerirt. Das Thioxanthon dagegen giebt den Schwefel selbst beim Schmelzen mit Alkali nicht ab, sondern liefert dabei, wie Graebe<sup>2)</sup> gezeigt hat, — unter Sprengung des Thiopyronringes — Phenylthiosalicylsäure,

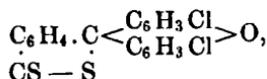


Nach den mit der Phosphorsulfidschmelze gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass es mittels derselben gelingen müsste, in das Thioxanthon ein zweites Schwefelatom einzuführen und so das bis dahin unbekannte Dithioxanthon,



zu erhalten. Dies ist in der That der Fall. Der Körper bildet ein gelbes Pulver, dessen Schwefelsäurelösung nur geringe Fluorescenz zeigt.

Wir haben dann noch einige Körper, deren Constitution eine Umsetzung mit Phosphorpentasulfid erwarten liess, auf ihr Verhalten in dieser Richtung geprüft. Phtalid und Phtalsäureanhydrid, Fluoresceïn, 1-Thiofluoresceïn und Phenolphtaleïn gaben negative Resultate; dagegen liefert das Fluoresceïnchlorid ein dem Dithiofluoran ganz ähnliches 2, 3-Dithiofluoresceïnchlorid (Dithiodichlorfluoran),



doch war die Ausbeute viel geringer als bei der Darstellung des Dithiofluorans. Die Schwefelsäurelösung des Dithiofluoresceïnchlorids zeigt auch bei innerer Durchleuchtung keine Fluorescenz<sup>3)</sup>.

Versuche, auf verschiedenen Wegen zu einem höher geschwefelten Fluoresceïn zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1689.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 9.

<sup>3)</sup> Dagegen konnte an der Schwefelsäurelösung des Fluoresceïnchlorids beim Durchleuchten mittels der Geissler'schen U-Röhre eine sehr schwache, grüne, früher unbemerkt gebliebene Fluorescenz constatirt werden.

Die vorstehend skizzirten Ergebnisse dieser Arbeit fordern nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes auf. Soweit die bisherigen Erfahrungen allgemeinere Schlüsse zulassen, ergibt sich aus ihnen Folgendes:

1. In den Körpern der Fluoresceingruppe lässt sich der Sauerstoff des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen Schwefel austauschen; die Reaction scheint aber an die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, bezw. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu sein.

2. Durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid tritt Schwefel an Stelle von Sauerstoff in den Lactonring und die Ketogruppe, während der Pyronsauerstoff unberührt bleibt. Diese Umsetzung erfolgt, im Gegensatze zu der vorigen, gerade an hydroxylfreien Körpern leicht.

3. Der in den Pyronring eingetretene Schwefel ist in demselben ausserordentlich fest gebunden.

4. Dagegen wird der Schwefel des Thiolactonringes und der Thioketogruppe sehr leicht wieder rückwärts durch Sauerstoff substituirt.

5. Hinsichtlich der Fluorescenz ergeben sich keine bestimmten Regelmässigkeiten. Beim Xanthon wird die Fluorescenz durch den Eintritt je eines Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff, sowohl in der Ketogruppe wie im Pyronringe, bedeutend erhöht: sobald aber beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, wird sie wieder sehr viel schwächer. Ebenso zerstört der Schwefel die Fluorescenz des Fluorans beim Eintritt in den an der Fluorescenz an sich ganz unbetheiligten Lactonring fast vollständig; beim Fluorescein wird sie durch Schwefelung des fluorophoren Pyronringes bedeutend geschwächt, durch Schwefelung der Hydroxylgruppen — bezw. der Hydroxyl- und Chinon-Gruppe — vollkommen vernichtet.

6. Die intensive Färbung der besprochenen Thiolactone und Thioketone im Gegensatze zu der Farblosigkeit der schwefelfreien Verbindungen ist ein neuer Beweis für die stark chromophoren Eigenschaften des Schwefels in gewissen Atomverbindungen. Es sei in dieser Hinsicht an das in rothen Nadeln krystallisirende Thioderivat des Michler'schen Ketons, sowie an die von L. Gattermann vor einigen Jahren beschriebenen, intensiv gefärbten, aromatischen Thioketone<sup>1)</sup> erinnert. Auf die chromophore Natur der Ketogruppe ist man schon seit geraumer Zeit aufmerksam geworden. Sie ist an sich nur schwach und bedarf bestimmter unterstützender

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2869. Diese, sowie das Michler'sche Keton, werden auch sehr leicht, unter Bildung der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, entschwefelt.

Umstände, um sie in die Erscheinung treten zu lassen. Die Thioketo- und Thiolacton-Gruppe, bezw. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Schwefel ist ein viel stärkerer Chromophor. Uebrigens zeigt sich diese spezifische Eigenschaft des Schwefels ja auch schon bei vielen anorganischen Verbindungen; denn Xanthion, Dithiodiphenylphtalid und Dithiofluoran unterscheiden sich in der Farbe von ihren Sauerstoffanalogen nicht mehr wie etwa die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons oder Bleis von den entsprechenden Oxyden. Auffallend ist nur, dass die so sehr intensive Farbe des Xanthions durch Eintritt des zweiten Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff wieder bedeutend geschwächt wird.

7. Bemerkenswerth sind auch die Schmelzpunkte der besprochenen Körper, im Vergleiche mit denen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen:

	Fluoran	1.2-Dithiofluoran	
	180°	155°	
Fluoresceïnchlorid	1-Thiofluoresceïnchlorid	2.3-Dithiofluoresceïnchlorid	
252°	219°	196°	
	Diphenylphtalid	Dithiodiphenylphtalid	
	112°	162°	
Xanthon	Thioxanthon	Xanthion	Dithioxanthon
173°	209°	155°	215°
			unter Zersetzung.

In der Fluoranreihe schmelzen also alle Schwefelverbindungen niedriger als ihre Sauerstoffanalogen; bei dem an sich niedrig schmelzenden Diphenylphtalid bewirkt dagegen die Schwefelsubstitution eine Erhöhung des Schmelzpunktes; beim Xanthon wird der Schmelzpunkt durch Eintritt des Schwefels in die Carbonylgruppe erniedrigt, durch Eintritt in den Pyronring dagegen erhöht.

Die experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit finden sich in der folgenden Abhandlung.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laborat. für analyt. und techn. Chemie.