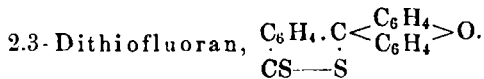


419. Richard Meyer und J. Szanecki: Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. II.

(Eingegangen am 13. August.)



Etwa gleiche Theile Fluoran und Phosphorpentasulfid, beide trocken und fein pulverisirt, wurden in einer Reibschale gut gemengt, das Gemisch in einen trocknen Kolben gebracht und im Oelbade erwärmt. Bei ca. 125° (Thermometer im Bad) begann die Reaction; die Temperatur wurde noch etwas gesteigert und ungefähr eine Stunde lang auf 140—150° gehalten. Nach Entfernung des Kolbens aus dem Oelbade wurde dann lauwarmes Wasser tropfenweise hinzugegeben, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte und die Masse porös wurde. Sie wurde darauf so oft mit Wasser ausgekocht, bis dieses nicht mehr saure Reaction annahm. Der Rückstand wurde getrocknet und mit Alkohol ausgekocht; nach dem Abfiltriren vom Ungelösten krystallisirte beim Erkalten das Dithiofluoran in dicken, hochrothen Nadeln aus. Unsere anfängliche Vermuthung, die Farbe könne durch eine Verunreinigung bedingt sein, bestätigte sich nicht, da sie auch bei häufigem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle nichts von ihrer Tiefe verlor.

0.1648 g Sbst.: 0.4358 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 0.4536 g CO₂, 0.0534 H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 0.2255 g BaSO₄. — 0.1502 g Sbst.: 0.2121 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂OS₂. Ber. C 72.22, H 3.61, S 19.28.
Gef. » 72.12, 72.17, » 3.49, 3.46, » 19.56, 19.37.

Das aus der heissen alkoholischen Lösung bei langsamem Erkalten abgeschiedene Dithiofluoran gleicht in seinem Aeusseren dem sublimirten Alizarin; es schmilzt bei 155—156° (also etwa 25° niedriger als Fluoran) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe und einer sehr schwachen, bei gewöhnlicher Beobachtung nicht zu bemerkenden grünen Fluorescenz.

Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge — 5 g Dithiofluoran, 20 g Aetznatron, 200 ccm Alkohol — wird der Körper, unter Elimination des Schwefels, in Fluoran übergeführt (identificirt durch die gelbgrüne Fluorescenz der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, den Schmp. 180° und die Abwesenheit des Schwefels). Dem entsprechend bildet sich durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub auf Dithiofluoran Hydrofluoransäure. Die Erscheinungen waren genau dieselben, wie die bei der Reduction des Fluorans

und Fluoresceïnbroinids unter entsprechenden Umständen beobachteten¹⁾. Das isolirte Reactionsproduct erwies sich als schwefelfrei; es zeigte den Schmelzpunkt (226—228°) und die so charakteristische Phtalidinreaction der Hydrofluoransäure.

Von verschiedenen Versuchen, welche angestellt worden waren, um die Stellung der Schwefelatome im Dithiofluoran zu bestimmen, sei hier nur noch einer kurz erwähnt: die Destillation des Körpers mit Kalk. Da auf diesem Wege Fluoran in Xanthon übergeht²⁾, so konnte hierbei, je nachdem sich ein Schwefelatom im Pyronringe befand oder nicht, Thioxanthon oder Xanthon entstehen. 10 g Dithiofluoran und 40 g gebrannter Kalk wurden, gut gemischt, aus einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrome destillirt; bei späterer mehrmaliger Wiederholung des Versuches wurde die Destillation einfach aus einer Nickelschale mit aufgesetztem Trichter ausgeführt. Unter den Destillationsproducten konnte Phenol und Xanthon nachgewiesen werden. Daneben hatte sich ein aus farblosen Blättchen bestehendes Sublimat gebildet, welches viel schwerer flüchtig und schmelzbar war als Xanthon. Der zurückgebliebene Kalk entwickelte beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Die schwerflüchtigen Krystalle waren in den meisten der üblichen Lösungsmittel kaum löslich; sie wurden durch Salzsäure vom anhängenden Kalk befreit, darauf noch mit kochendem Alkohol gewaschen und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung schieden sie sich in rhombischen Blättchen ab. Sie enthielten keinen Schwefel und waren bei 360° noch nicht geschmolzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich erst beim Erwärmen; die Lösung ist im durchfallenden Lichte bräunlich und zeigt eine schöne, violette Fluorescenz. Die Analysen scheinen auf einen Kohlenwasserstoff zu deuten, ergaben aber, obwohl die Substanz ohne Rückstand verbrannte, ein erhebliches Minus.

0.2316 g Sbst.: 0.7660 g CO₂, 0.1608 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

Gef. C 90.21, 89.52. H 7.71, 7.63.

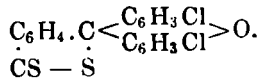
Mangel an Material verhinderte uns leider, die Natur dieses Körpers festzustellen.

Die Auffindung des Xanthons unter den Producten der Destillation von Dithiofluoran mit Kalk kann, in Rücksicht auf die grosse Resistenzfähigkeit des Schwefels im Thioxanthon, als eine Bestätigung des inzwischen auch durch Analogie gezogenen Schlusses gelten, dass von den beiden Schwefelatomen des Dithiofluorans keines im Pyronringe, folglich beide im Lactonringe stehen.

¹⁾ Vergl. R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1388, f.

²⁾ R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 2118.

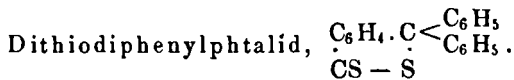
Dithiofluoresceïnchlorid (Dithiodichlorfluoran),



10 g Fluoresceïnchlorid und 12 g Phosphorpentasulfid wurden in der bei dem Dithiofluoran beschriebenen Weise verschmolzen. Die Reaction trat bei etwa 170° ein, doch wurde die Temperatur auf 185° gesteigert und so lange erhalten, bis die Masse vollkommen geschmolzen war. Die weitere Behandlung entsprach wieder derjenigen der Dithiofluoranschmelze. Aus kochendem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, schied sich dann das Dithiofluoresceïnchlorid in hellrothen Kryställchen aus. Die Ausbeute war ziemlich gering. Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol. Schmp. 196—197° (Fluoresceïnchlorid schmilzt bei 252°). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblich-rother Farbe; die Lösung zeigt auch bei innerer Durchleuchtung keine Fluorescenz.

0.2320 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 0.1360 g AgCl, 0.2192 g BaSO₄.

C₂₀H₁₀OCl₂S₂. Ber. C 59.85, H 2.49, Cl 17.70, S 15.96.
Gef. » 59.36, » 2.55, » 17.59, » 15.76.

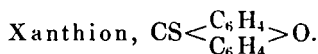


10 g Diphenylphtalid und 10 g Phosphorpentasulfid wurden verschmolzen und die Operation geleitet wie in den früheren Fällen; nur begann die Einwirkung schon unter 100°, weshalb die Temperatur nur bis 130° gesteigert wurde. Die Masse war dann ganz dünnflüssig geworden. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, in ziegelrothen, prismatischen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich sind. Schmp. 161—162°. (Diphenylphtalid schmilzt bei 112°.)

0.2109 g Sbst.: 0.5840 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2355 g Sbst.: 0.3403 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄S₂. Ber. C 75.47, H 4.40, S 20.12.
Gef. » 75.52, » 4.44, » 19.84.

Durch Kochen mit alkoholischem Alkali — 5 g Dithiodiphenylphtalid, 20 g Aetzatron, 200 ccm Alkohol — wird Diphenylphtalid regenerirt. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt identificirt und weiter noch durch erneutes Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid, wodurch nochmals Dithiodiphenylphtalid gebildet wurde.



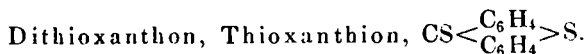
10 g Xanthon wurden mit 12 g Phosphorpentasulfid verschmolzen. Die Reaction begann bei 130°; die Temperatur wurde etwa eine Stunde lang auf 140—150° gehalten und die Operation unterbrochen, als bei 160° aus der Schmelze ein Körper zu sublimiren begann, der sich in dem kälteren Theile des Kolbens in Nadeln verdichtete. Die Isolirung des Reactionsproductes geschah wieder in der früher beschriebenen Weise. Es erwies sich in jeder Hinsicht durchaus identisch mit dem inzwischen von C. Graebe und P. Roeder¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Xanthion. Die Ausbeute betrug etwa 90 pCt. der Theorie. Die langen und dicken Nadeln des aus Alkohol krystallisirten Körpers glichen denen des Kaliumpermanganates; sie zeigten einen stahlblauen Reflex und im durchfallenden Lichte tiefgranatrothe Farbe. Besonders im directen Sonnenlichte gewährt der Körper einen ausserordentlich schönen Anblick. — Bemerkenswerther Weise giebt er ein olivgrünes Pulver und einen Dampf von gleicher Farbe. Xanthion ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine sehr schöne und starke, grüne Fluorescenz. Den Schmelzpunkt fanden wir, übereinstimmend mit Graebe und Röder, bei 155—156°. (Xanthon schmilzt bei 173—174°.)

0.2026 g Sbst.: 0.5462 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 0.1972 g BaSO₄.

C₁₃H₈OS. Ber. C 73.59, H 3.77, S 15.08.
Gef. » 73.53, » 3.79, » 15.03.

Durch Kochen mit alkoholischem Aetznatron wird das Xanthion glatt in Xanthon übergeführt. Dieselbe Umwandlung erfährt es bei der Destillation mit gebranntem Kalk; doch war in diesem Falle nur durch mehrmalige Wiederholung der Operation vollständige Entschwefelung zu erreichen.



Um im Thioxanthon, CO $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle$ S, durch Phosphorsulfidschmelze das zweite Sauerstoffatom des Xanthons gegen Schwefel auszutauschen, stellten wir uns Ersteres nach der von C. Graebe und O. Schultess²⁾ angegebenen Methode dar. Anthranilsäure³⁾

¹⁾ Diese Berichte 32, 1638.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 1.

³⁾ Dieses Präparat war von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

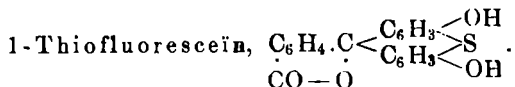
wurde diazotirt, mit Thiophenol zu der Diazoverbindung $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gekuppelt, aus dieser zunächst Phenylthiosalicylsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und weiter Thioxanthon dargestellt. Der Körper zeigte die von Ziegler ¹⁾, sowie von Graebe und Schultess angegebenen Eigenschaften; ihren Angaben ist noch hinzuzufügen, dass die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe fluorescirt.

10 g Thioxanthon und 13 g Phosphorpentasulfid wurden in der üblichen Weise verschmolzen. Die bei 120° beginnende Reaction wurde durch Erwärmen auf 165° zu Ende geführt, im Uebrigen verfahren wie in den früheren Fällen. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Reactionsproduct konnte aus diesem Lösungsmittel nicht krystallisirt erhalten werden. In Chloroform ist es leicht löslich und wurde daraus durch allmählichen Zusatz von Alkohol als gelbbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Da es nicht gelang, den Körper zur Krystallisation zu bringen, so wurde er im Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol unter Zugabe von etwas Chloroform extrahirt. Die Lösung hinterliess ihn beim Verdampfen als schmutzig olivgrünes Pulver, welches bei etwa 180° sinterte und bei 215° zu schmelzen begann. Eine Schwefelbestimmung gab einen, für Dithioxanthon etwas zu hohen Werth (29.87 pCt., statt 28.07). — Die Substanz wurde deshalb zur weiteren Reinigung mit Sodalösung ausgekocht, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen nochmals der Extraction im Soxhlet unterworfen. Nun gab die Analyse folgende Zahlen:

0.3296 g Sbst.: 0.8206 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.2134 g Sbst.: 0.4328 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{S}_2$. Ber. C 68.42, H 3.50, S 28.07.
Gef. » 67.90, » 3.46, » 27.83.

Das Dithioxanthon ist ein gelbes Pulver, ähnlich dem Thioxanthon, aber ein wenig dunkler. Es schmilzt, nach vorherigem Sintern, gegen 215° unter Schwärzung und Zersetzung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich kalt sehr langsam, leichter schon bei ganz gelindem Erwärmen; die Lösung ist von rothbrauner Farbe und besitzt eine mässige starke, gelbe Fluorescenz.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden nach M. Wyler's Vorschrift ²⁾ 50 g Fluorescein mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge concentrirter Natronlauge und der 3¹/₂-fachen Menge krystallisirtem Natriumsulfid im Oelbade langsam bis auf 142° (Temperatur im Kolben) erhitzt. (Die Anwendung von Aetznatron

¹⁾ Diese Berichte 23, 2469.

²⁾ Dissertat. Zürich 1894.

bezweckt eine Ersparniss an Schwefelnatrium, da anderenfalls ein Theil des Letzteren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Bildung von Fluoresceinnatrium verbraucht wird.) Ueber 100° beginnt der Kolbeninhalt durch Entweichen von Wasserdampf zu schäumen; dabei wird die Masse dünnflüssig und gegen 130° dunkelrothbraun. Ein nun eintretendes Stossen macht zeitweiliges Entfernen der Flamme nothwendig. Gegen 142° ändert sich die Farbe der Schmelze langsam in Dunkelroth mit starkem blauem Stich. Dabei wird die Masse ruhiger und etwas dickflüssig. Die Temperatur wird nun so lange auf 142° gehalten, bis eine herausgenommene Probe, mit Salzsäure angesäuert und dann wieder alkalisch gemacht, nach sehr starker Verdünnung nicht mehr die Farbe und Fluorescenz der alkalischen Fluoresceinlösung zeigt, sondern ein eosinähnliches Rosa mit schwacher Fluorescenz. Die Vergleichung geschieht am besten in Uhrgläsern auf weisser Unterlage. Wenn zwei auf einander folgende Proben keinen Unterschied in der Färbung mehr zeigen — was nach Wyler von dem Zeitpunkte, da 142° erreicht ist, in 30—45 Minuten, nach unseren Beobachtungen in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden eintritt —, lässt man erkalten, fügt Wasser hinzu, bringt den Kolbeninhalt in eine grosse Porzellanschale und neutralisirt ihn mit verdünnter Salzsäure. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung scheidet sich das rohe Thiofluorescein als rothbrauner Kuchen ab, welchen man aus der Flüssigkeit herausnimmt und in warmem Wasser gut auspresst.

Aus der sauren Lösung konnte Wyler eine gewisse Menge Dioxybenzoylbenzoesäure (Baeyer's Monoresorcinphtalein) isoliren, welche offenbar durch eine nebenher laufende, alkalische Spaltung des Fluoresceins entstanden war.

Die Reinigung des Thiofluoresceins bietet einige Schwierigkeiten, da es in keiner Weise krystallisirt erhalten werden kann. Nach Wyler lösten wir das Rohproduct in warmem 95-procentigem Alkohol, filtrirten, dampften stark ein und fällten dann mit heissem Wasser. Man führt dann den Farbstoff in das neutrale Natriumsalz über und dieses durch Fällung mit Eisenchlorid in das Eisensalz. Dieses wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch verdünnte Salzsäure zerlegt. Das mit Aether im Soxhlet'schen Apparate extrahirte Thiofluorescein wurde nach dem Verdunsten des Aethers bei 105° getrocknet und analysirt.

0.1748 g Sbst.: 0.4408 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.1574 g Sbst.: 0.1093 g BaSO_4 . — 0.2316 g Sbst.: 0.1600 g BaSO_4 .

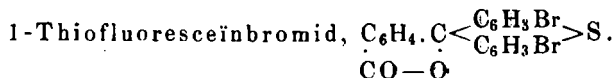
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 68.96, H 3.45, S 9.22.

Gef. » 68.77, » 3.55, » 9.53, 9.45.

Das reine 1-Thiofluorescein stellt ein hochrothes, amorphes Pulver dar, welches sich in Alkali, dem Eosin ähnlich, mit rosenrother Farbe und schwacher grüner Fluorescenz löst. Beim Erhitzen bleibt es bis gegen

180° unverändert, dann wird es dunkler und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Seide färbt es gelbroth an. Im Uebrigen kann auf die Wyler'sche Dissertation verwiesen werden.

Durch Phosphorpentachlorid entsteht das 1-Thiofluoresceïnchlorid, welches von Wyler u. A. zur Darstellung der geschwefelten Rhodamine benutzt wurde. Wir versuchten, in demselben das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu dem im Pyronringe geschwefelten Fluoran zu gelangen, indessen ohne Erfolg. Weder mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, noch mit Natrium und Alkohol liess sich das Chlor entfernen; es zeigt gegen hydrirende Agentien die gleiche Beständigkeit wie im Fluoresceïnchlorid¹⁾. Wir hofften, ebenso wie dies früher beim Fluoresceïn gelang, den Zweck mit dem Bromid besser erreichen zu können.



1 Theil gut getrocknetes Thiofluoresceïn wird mit 6 Theilen Phosphorpentabromid innig gemischt und in einem trocknen Kolben im Oelbade langsam bis 165° erhitzt. Die Masse wird bald dünnflüssig und färbt sich dunkelroth, während Bromwasserstoff entweicht. Nachdem die Reaction beendet, wird die Masse fest; man lässt dann erkalten und zersetzt die Phosphorbromide durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Darauf fügt man Natronlauge im Ueberschusse zu, filtrirt das Ungelöste ab, wäscht und trocknet es, worauf man mit kochendem Benzol extrahirt. Aus der Benzollösung wird das Bromid durch Alkohol gefällt; durch Wiederholung dieser Operation und schliessliches Waschen mit heissem Alkohol wird es rein erhalten.

0.2250 g Sbst.: 0.1122 g BaSO₄. — 0.2304 g Sbst.: 0.1126 g BaSO₄, 0.1800 g AgBr.

C₂₀H₁₀O₂Br₂S. Ber. S 6.75, Br 33.75.
Gef. » 6.84, 6.68, » 33.24.

Das 1-Thiofluoresceïn bromid wird durch Ausfällung der Benzollösung mit Alkohol als ein braunes Pulver erhalten, welches aus kugligen Aggregaten besteht. Bei etwa 225° backt es zusammen und bei 252° schmilzt es zu einer rothbraunen Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich mit rothbrauner Farbe in heissem Benzol, Toluol, Chloroform. Deutlich krystallisirt konnte es nicht erhalten werden.

¹⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. 212, 352; R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1387.

Auch aus dem Bromid konnte das Halogen durch alkoholische Natronlauge und Zinkstaub, sowie durch Einwirkung von Natrium und kochendem Alkohol nicht entfernt werden.

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

420. Peter Bergell: Darstellung des Lecithins.

[Aus der Medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Platindoppelsalz des salzsauren Lecithins wurde von Strecker¹⁾ zuerst beschrieben und zur Darstellung des Lecithins aus Eidotter benutzt. Diaconow²⁾ erhielt ziemlich reines Lecithin durch ein Kälteverfahren, das er auf den alkoholischen Auszug der mit Aether vorbehandelten Eidotter anwandte. Unter Anwendung eines Kälteverfahrens und einer Spaltung des Cadmiumdoppelsalzes durch Ammoniumcarbonat gelingt es, reines unzersetzt Lecithin in guter Ausbeute aus Eidotter in folgender Weise zu isoliren.

Je 150 Eidotter = ca. 2.2 kg werden mechanisch vom Eiweiss getrennt und mit 10 L 96-procentigem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade extrahirt. Man lässt langsam erkalten, kühlt auf 0° ab und fällt das Filtrat mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoholischer Lösung. Nach einigen Stunden wird abgegossen, der krystallinische, weisse Niederschlag abgesogen und mit 96-procentigem Alkohol nachgewaschen. Die lufttrockene Substanz wird mit Aether extrahirt und darauf mit der 8-fachen Menge 80-procentigen Alkohols am Rückflusskühler gesiedet und eine entsprechende Menge Ammoniumcarbonat (ca. 25 g) in concentrirter Lösung langsam eingetragen, bis die Reaction deutlich alkalisch und eine Probe des Filtrats cadmiumfrei ist. Es wird heiss filtrirt, langsam auf - 10° abgekühlt, nach einigen Stunden abgegossen und mit kaltem Alkohol decantirt. Das Ausgeschiedene wird in wenig Chloroform gelöst, mit Aceton (nach Altmann) gefällt, der weisse Niederschlag sofort abgesogen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die aus dieser Fraction erhaltene Ausbeute beträgt 60—70 g.

Der von dem durch Kälte ausgeschiedenen Lecithin abgegossene Alkohol wird abdestillirt, die wässrige Emulsion mit Chloroform geschüttelt und auf der Centrifuge getrennt, die Chloroformschicht noch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 77.

²⁾ Hoppe-Seyler, Medicinisch-chemische Untersuchungen, 1867 u. 1868.