

und Truxen?) wurden fast 50% des angewandten Indens als schwarze, amorphe Masse erhalten, die auch an Lösungsmittel keine charakterisierbaren Körper abgab. Der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen, die neben sehr wenig *o*-Xylol das bei der Druck-Erhitzung von Inden sich stets vorfindende Hydrinden enthielten.

### 3. Indol → *o*-Toluidin.

Die Aufspaltung des Indol-Ringes unter Vermeidung von Zwischenstadien gelang bisher gleichfalls nur auf dem Wege der Reduktion. So konnten Padoa und Carasco<sup>5)</sup> unter den Einwirkungsprodukten von Wasserstoff auf Indol nach Sabatier und Senderens *o*-Toluidin nachweisen. Unter anderen Versuchsbedingungen, aber gleichfalls bei Gegenwart von Nickel, gelangten von Braun, Bayer und Blessing<sup>6)</sup> außer zu Hydro-indol zu *o*-Äthyl-anilin. Wir erhitzen 50 g Indol mit 200 g Ätzkali 4 Stdn. auf 200° und konnten aus dem Einwirkungsprodukt neben 6.5 g unverändertem Indol 30 g reines *o*-Toluidin (d. s. 76.1% d. Th.) erhalten. Auch hier erfolgt die Einwirkung des Kalis anscheinend völlig eindeutig, insbesondere konnte, was beim Indol bemerkenswert ist, keinerlei Polymerisation des Ausgangskörpers nachgewiesen werden.

Die Ausdehnung unserer Versuche auf rein aromatische, heterocyclische Verbindungen des Steinkohlenteers, als welche bekanntlich Biphenylenoxyd, Biphenylensulfid und Carbazol anzusprechen sind, verlief ergebnislos. Die beiden erstgenannten Verbindungen zeigen vielmehr eine außerordentlich weitgehende Beständigkeit, auch gegen Ätzkali bei Temperaturen von 300° und darüber. Sie wurden bei den unter gleichen Verhältnissen wie oben, angestellten Versuchen praktisch restlos unverändert wiedergewonnen. Unter diesen Umständen verzichteten wir auf die Prüfung des Carbazols, zumal aus der Technik bekannt ist, daß dieser Körper die erstgenannten Verbindungen noch bei weitem an Beständigkeit gegenüber thermischen und chemischen Einwirkungen übertrifft. Von den nicht kondensierten, heterocyclischen Steinkohlenteer-Bestandteilen haben wir lediglich das leichter zugängliche Thiophen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen, mußten aber auch hier feststellen, daß dieser Körper bei der Einwirkung des Kalis bei 300° praktisch unverändert bleibt.

## 372. Emil Fromm: Über cyclische Thio-ketone<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Von hydro-aromatischen Thioverbindungen, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf hydro-aromatische Ketone entstehen, sind bisher nur das Schwefelwasserstoff-carvon<sup>2)</sup> und das Menthensulfid<sup>3)</sup> bekannt. Beide Verbindungen entsprechen aber nicht dem Typus der Thio-ketone. Solche gewinnt man jedoch mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure aus Cyclopentanon, Cyclohexanon, *p*-Methyl-cyclohexanon und Pulegon. Aus den ersteren 3 Stoffen erhält man schön krystallisierte Stoffe, welche analog den aliphatischen Thio-ketonen trimolekular sind und einen

<sup>5)</sup> Atti R. Accad. Lincei [5] 15, I 699 [1906].

<sup>6)</sup> B. 57, 392 [1924].

<sup>1)</sup> Auszug aus den Dissertationen von Wolfram Eschenbach, Freiburg i. B. 1915, bei Speyer & Kaerner, und Markus Thau, Wien 1922 (nicht gedruckt).

<sup>2)</sup> Varrentrap, Arch. Pharmaz. 221, 285.

<sup>3)</sup> Fromm und Mackee, B. 41, 3652 [1908].

widerwärtigen, aber schwachen Geruch besitzen. Sie werden durch Permanganat und Schwefelsäure in schwer trennbare Gemenge sauerstoffhaltiger Verbindungen übergeführt, aus welchen man analysenrein die entsprechenden Disulfon-sulfide abscheiden konnte, welche die Hauptmenge der Oxydationsprodukte ausmachen. Erhitzt man Tri-thio-cyclohexanon über den Schmelzpunkt, so spaltet es ein Äquivalent Schwefelwasserstoff ab und geht in eine Verbindung  $C_{18}H_{28}S_2$  über, welche wohl als Di-cyclohexen-mercaptol des Cyclohexanons anzusprechen ist.

Etwas anders als die ersten drei hydro-aromatischen Ketone verhält sich das Pulegon gegen Schwefelwasserstoff und Salzsäure, was sich schon durch einen besonders intensiven und unangenehmen Geruch des Reaktionsproduktes zu erkennen gibt. Hier entsteht nicht das erwartete Thio-pulegon,  $[C_{16}H_{16}S]_3$ , sondern eine um 3-mal 3 Atome Kohlenstoff ärmere Substanz  $[C_7H_{12}S]_3$ . Das ist nicht sehr verwunderlich, da ja bereits Wallach<sup>4)</sup> und Klages<sup>5)</sup> gezeigt haben, daß Pulegon beim dauernden Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, selbst beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, in *m*-Methyl-cyclohexanon und Aceton zerfällt. Ein solcher Zerfall ist augenscheinlich auch hier eingetreten. Es soll aber hervorgehoben werden, daß dieser Zerfall durch Salzsäure in Eiskälte und kurzer Zeit bewirkt worden ist. Hieraus erklärt sich auch der üble Geruch, welcher offenbar von Tri-thio-aceton stammt, welches übrigens nicht isoliert wurde und in der Mutterlauge des Hauptproduktes geblieben ist. Das isolierte zweite Spaltprodukt wird als Tri-thio-*m*-methyl-cyclohexanon anzusprechen sein.

Die beschriebenen cyclischen Thio-ketone stellen übrigens merkwürdige Kombinationen eines zentralen schwefelhaltigen mit je 3 peripheren schwefel-freien Ringen dar.

Wie zu erwarten, sind auch die hydro-aromatischen Ketone, ebenso wie die fetten und aromatischen Ketone der Mercaptol-Bildung fähig. Die hydro-aromatischen Mercaptole können ebenso wie ihre Analoga aus der Fettreihe zu Sulfonylen oxydiert werden. Andor Récsei<sup>6)</sup> hat jüngst das Sulfonyl des Cyclohexanons hergestellt und gibt an, daß es auf Kaulquappen 10-mal stärker als Sulfonyl wirke. Derselbe Stoff wirkt nach Beobachtungen Wiener Ärzte auf Menschen ähnlich wie Sulfonyl. Auch das Sulfonyl des *p*-Methyl-cyclohexanons hat nach einer freundlichen Mitteilung des Physiologischen Laboratoriums der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld einschläfernde Wirkungen; diese sind aber beim Menschen schwächer als die des Sulfonyls aus Aceton.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tri-thio-cyclopentanon.

In eine Lösung von 15 g Cyclopentanon in 75 g absol. Alkohol wird Salzsäure-Gas und darauf Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Verweilen in der Kälte scheidet sich ein Krystallbrei ab, der abgenutscht und zur Entfernung von etwas anhaftendem Harz mit verd. Alkohol gewaschen wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, Schmp. 99°.

<sup>4)</sup> Wallach, A. **299**, 338.

<sup>5)</sup> B. **32**, 2567 [1899].

<sup>6)</sup> B. **60**, 1420 [1927].

0.1001 g Sbst.: 0.2194 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1017 g Sbst.: 0.2397 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1020 g Sbst. in 10.1500 g Naphthalin:  $\Delta = 0.25^{\circ}$ .

[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S]<sub>3</sub>. Ber. C 60.0, H 8.0, S 32.0, M.-G. 300. Gef. C 59.8, H 8.09, S 32.37, M.-G. 271.

### Tri-thio-cyclopentanon-trisulfon.

Zu einer in der Kälte bereiteten gesättigten Lösung von Tri-thio-cyclopentanon in Benzol werden eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat und einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Die Färbung des Kaliumpermanganats soll während 5 Min. langem Schütteln bestehen bleiben. Die Reaktionsflüssigkeit wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfärbt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 172<sup>0</sup>.

0.1317 g Sbst.: 0.2192 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 0.2310 g BaSO<sub>4</sub>. [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Ber. C 45.45, H 6.06, S 24.24. Gef. C 45.41, H 6.14, S 24.48.

### Tri-thio-cyclohexanon.

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie die des entsprechenden Produktes aus Cyclopentanon. Zur Reinigung wird in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Schmp. 101—102<sup>0</sup>.

0.1652 g Sbst.: 0.3812 g CO<sub>2</sub>, 0.1340 g H<sub>2</sub>O. — 0.2227 g Sbst.: 0.4606 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1605 g Sbst. in 10 g Naphthalin:  $\Delta = 0.33^{\circ}$ .

[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S]<sub>3</sub>. Ber. C 63.12, H 8.77, S 28.11, M.-G. 342.  
Gef. „ 62.95, „ 9.07, „ 28.39, „ 341.

### Tri-thio-cyclohexanon-disulfon-sulfid.

Die Oxydation erfolgt wie vorher angegeben. Durch Aufarbeiten der Benzol-Lösung erhält man eine schön krystallisierende Substanz vom Schmp. 168—169.5<sup>0</sup>. Sie ist aber ein Gemenge. Durch oftmalige Fällung einer Chloroform-Lösung mit Alkohol steigt der Schmp. auf 175.5—176.5<sup>0</sup>.

0.1246 g Sbst.: 0.2420 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.1138 g Sbst.: 0.1944 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1284 g Sbst. in 10 g Naphthalin:  $\Delta = 0.22^{\circ}$ .

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>S<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.18, H 7.38, S 23.69, M.-G. 406.  
Gef. „ 52.97, „ 7.85, „ 23.45, „ 408.

### Di-cyclohexenmercaptol des Cyclohexanons.

10 g Tri-thio-cyclohexanon werden 8 Stdn. unter Rückflußkühlung auf 160<sup>0</sup> erhitzt. Es entweicht Schwefelwasserstoff. Der zum Teil verkohlte Rückstand liefert durch Destillation eine bei 182<sup>0</sup> siedende, braungefärbte Flüssigkeit von widerlichem Geruch.

0.0999 g Sbst.: 0.2559 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 0.1570 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 70.13, H 9.09, S 20.78. Gef. C 69.88, H 9.23, S 20.93.

Die Substanz entfärbt zwar Brom, gibt aber kein krystallisiertes Brom-Additionsprodukt. Kaliumpermanganat in Soda wird gleichfalls entfärbt.

### Äthylmercaptol des Cyclohexanons<sup>7)</sup>.

10 g Cyclohexanon werden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Äthylmercaptan versetzt und so lange trocknes Salzsäure-Gas eingeleitet, bis durch das ausgeschiedene Wasser Trübung eintritt. Das

<sup>7)</sup> Inzwischen auch von Récsei (l. c.) hergestellt.

Reaktionsgemisch wird für 2 Stdn. in eine Kältemischung gestellt und ein schwacher Strom von Salzsäure-Gas durchgeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab; dieses wird im Scheidetrichter wiederholt mit Lauge gewaschen. Das erhaltene Öl stellt den gesuchten Stoff dar. Eine Reinigung durch Destillation ist selbst bei vermindertem Druck wegen Zersetzung nicht möglich.

#### Di-äthylsulfon-cyclohexan.

Die Oxydation des Mercaptols erfolgt in üblicher Weise mit Permanganat und Schwefelsäure, ist aber erst nach etwa 7 Stdn. beendet. Ein Teil des Sulfons scheidet sich nach Entfernung des Braunsteins in Flocken ab. Durch wiederholtes Ausäthern gewinnt man den anderen Teil. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nadeln. Schmp. 118—119°. Récsei gibt l. c. den Schmp. 121° an.

0.1894 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.1313 g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Sbst.: 0.2342 g BaSO<sub>4</sub>,  
C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 44.76, H 7.45, S 23.93. Gef. C 44.82, H 7.75, S 24.34.

#### Tri-thio-*p*-methyl-cyclohexanon.

Die Darstellung aus *p*-Methyl-cyclohexanon erfolgt in der schon beschriebenen Weise. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt. In einer Kältemischung scheidet sich die gesuchte Substanz krystallisiert ab. Durch Aufnehmen in Äther und Fällern mit Alkohol wird der Stoff rein erhalten. Schmp. 94.5—95.5°.

0.1944 g Sbst.: 0.4656 g CO<sub>2</sub>, 0.1690 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 0.2256 g BaSO<sub>4</sub>,  
[C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. Ber. C 65.63, H 9.38, S 25.00. Gef. C 65.32, H 9.73, S 25.26.

#### Tri-thio-*p*-methyl-cyclohexanon-disulfon-sulfid.

Die Oxydation erfolgt in der wiederholt angegebenen Art. Das Sulfon scheidet sich nach längerem Stehen aus der Benzol-Lösung ab. Durch Filtration einer ätherischen Lösung kann man das Reaktionsprodukt von Verunreinigungen befreien. Löst man die nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Substanz in Chloroform und fällt mit Alkohol, so erhält man nach häufiger Wiederholung dieses Vorganges weiße Nadeln vom Schmp. 253—254°.

0.1670 g Sbst.: 0.3462 g CO<sub>2</sub>, 0.1226 g H<sub>2</sub>O. — 0.1870 g Sbst.: 0.2980 g BaSO<sub>4</sub>,  
C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>S<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.25, H 8.03, S 21.47. Gef. C 56.50, H 8.21, S 21.88.

#### Diäthylsulfon-*p*-methyl-cyclohexan.

Das Mercaptol wird dargestellt und gereinigt wie oben angegeben. Es stellt ein übelriechendes Öl dar, welches weder zur Krystallisation gebracht, noch durch Destillation gereinigt werden konnte. Daher wurde auch dieses Mercaptol sofort oxydiert. Der Vorgang ist der gleiche, wie bei den homologen Produkten angegeben. Nach Krystallisation aus Alkohol Schmp. 112—113°.

0.1320 g Sbst.: 0.2250 g CO<sub>2</sub>, 0.0955 g H<sub>2</sub>O. — 0.1485 g Sbst.: 0.2500 g BaSO<sub>4</sub>,  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.79, H 7.79, S 22.71. Gef. C 46.49, H 8.09, S 23.11.

#### Tri-thio-*m*-methyl-cyclohexanon.

Behandelt man 1 Tl. Pulegon in 10 Tln. absol. Alkohol bei guter Kühlung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff-

gas, so fällt ein außerordentlich üblerer Geruch als bei den vorher beschriebenen Produkten auf. Eine krystallisierte Substanz läßt sich aus Chloroform-Lösung durch Alkohol abscheiden. Nach mehrfacher Reinigung Schmp. 182—183°.

0.1550 g Sbst.: 0.3741 g CO<sub>2</sub>, 0.1318 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 0.2952 g BaSO<sub>4</sub>.  
[C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S]<sub>3</sub>. Ber. C 65.95, H 9.44, S 25.04. Gef. C 65.82, H 9.51, S 25.39.

Das andere Produkt, welches hauptsächlich in den Darstellungs- und Krystallisations-Mutterlaugen verbleibt, wurde wegen seines üblen Geruches nicht isoliert. Es ist offenbar Tri-thioacetone.

#### Tri-*m*-methyl-cyclohexanon-disulfon-sulfid.

Nach Lösen des Sulfids in Benzol unter Zusatz von Chloroform wird, wie bekannt, oxydiert. Die Reinigung erfolgt wieder durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol. Mehrfache Wiederholung ergibt eine Substanz vom Schmp. 266—267°.

0.1276 g Sbst.: 0.2626 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 0.2676 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>S<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.25, H 8.03, S 21.47. Gef. C 56.13, H 8.15, S 21.74.

#### Diäthylsulfon-*m*-methyl-cyclohexan.

Die Behandlung von Pulegon mit Äthylmercaptan und Chlorwasserstoff gibt das Mercaptol des in der Überschrift stehenden Stoffes. Durch die mehrfach beschriebene Oxydation erhält man das Sulfon selbst. Reinigung aus Wasser oder verd. Alkohol führt zu Produkten vom Schmp. 96—104°. Löst man aber die Substanz in Chloroform und versetzt mit der 10-fachen Menge Petroläther, so beginnt nach längerer Zeit Krystallisation eines einheitlichen Produktes vom Schmp. 107—108°.

0.1640 g Sbst.: 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.1176 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2638 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.79, H 7.79, S 22.71. Gef. C 47.06, H 8.02, S 22.64.

Das Diäthylsulfon-dimethyl-methan (Sulfonal), welches als Nebenprodukt entstanden sein muß, ist in den Mutterlaugen verblieben und wurde nicht isoliert.

Wien, Medizin.-chem. Institut d. Universität.

### 373. Otto Gerngroß und Hans Hübner: Das Fisetin als Ursache der Fluorescein-Reaktion des Quebracho-Extraktes.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Vor einigen Jahren haben Einbeck und Jablonski<sup>1)</sup> die beachtenswerte Beobachtung gemacht, daß technischer Quebrachoholz-Extrakt bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) 2.4.6-Trinitroresorcin (Styphninsäure) liefert, und zwar in Mengen, die bis zu 4.56% Resorcin, berechnet auf Quebracho-Extrakt, entsprechen. In dem Bestreben, das Resorcin unmittelbar in dem Extrakt nachzuweisen, verwendeten nun Jablonski und Einbeck<sup>2)</sup>, und zwar mit positivem Erfolg, eine typische

<sup>1)</sup> H. Einbeck und L. Jablonski, B. 54, 1084 [1921].

<sup>2)</sup> L. Jablonski und H. Einbeck, Collegium 1921, 188; L. Jablonski, Collegium 1925, 131; L. Pollak und W. Springer, Collegium 1927, 45.