

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 CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 0.2952 g BaSO₄.
[C₇H₁₂S]₃. 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 CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 0.2676 g BaSO₄.
C₂₁H₃₆S₃O₄. 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 CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2638 g BaSO₄.
C₁₁H₂₂S₂O₄. 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 Jablonski¹⁾ 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 Einbeck²⁾, und zwar mit positivem Erfolg, eine typische

¹⁾ H. Einbeck und L. Jablonski, B. 54, 1084 [1921].

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

Resorcin-Reaktion, die bekannte Fluorescein-Schmelze mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink. Diese „Fluorescein-Reaktion“ ist seither wohl als die eleganteste und schärfste Reaktion auf Quebracho bekannt geworden.

Vergeblich jedoch waren die Versuche, Resorcin selber aus dem Quebracho zu isolieren. Es ergab sich bei dieser Gelegenheit nur das schon längst im Quebracho vorgefundene³⁾ Fisetin, und die Autoren schreiben: „Wir müssen daher einstweilen die Frage nach dem die Fluorescein-Reaktion des Quebracho liefernden Bestandteil offen lassen⁴⁾“, auch in dem neuen Buch von Gnamm⁵⁾ heißt es: „Die Resorcin-Verbindung im Quebracho, die die Fluorescein-Reaktion liefert, bedarf daher noch weiterer Aufklärung“.

Die Fluorescein-Reaktion ist nun nicht nur für Quebracho charakteristisch. Schon Jablonski und Einbeck stellten sie bei Mimosa fest, und sie tritt auch mit Tizera- und Urunday-Extrakten auf. Nun haben vor kurzer Zeit L. Meunier und A. Bonnet⁶⁾ festgestellt, daß Quebracho- und Tizera-Extrakte selbst in sehr starker Verdünnung die Fähigkeit besitzen, eingetauchten Faserstoffen, wie Seide und Kunstseide, eine auffallende gelbe Fluoreszenz bei der Bestrahlung mit dem Woodschen Lichte zu erteilen, und sie fanden, daß die Ursache dieser Fluoreszenz das Fisetin ist. Es konnte bald darauf gezeigt werden, daß auch Mimosa die gleiche gelbe Fluoreszenz liefert⁷⁾. Wir haben nun gefunden, daß auch Urunday-Extrakte die gelbe adsorptive Fluoreszenz in dem filtrierten Ultraviolett-Licht der „Hanauer Analysen-Quarzlampe“ zeigen, wenn man Nitrocellulose, die etwa 11% Stickstoff enthält, mit ihnen tränkt. Diese nicht zu hoch nitrierte Nitro-cellulose besitzt nämlich eine selektive Adsorption für Fisetin, während sie einen im Urunday-Extrakt ebenfalls vorhandenen, violett fluoreszierenden Stoff nicht aufnimmt⁸⁾.

Es liegt somit ein nicht zu übersehender Parallelismus zwischen Fluorescein- und Fluoreszenz-Reaktion bei Quebracho-, Tizera-, Mimosa- und Urunday-Extrakten vor, und es war experimentell zu prüfen, ob nicht etwa auch die Fluorescein-Reaktion durch das Fisetin veranlaßt sei.

Tatsächlich konnten wir zeigen, daß reines, krystallisiertes Fisetin eine um ein Vielfaches stärkere Fluorescein-Reaktion als Quebracho-Extrakt gibt, und daß andererseits Quebracho-Extrakt, welcher erschöpfend mit Äther extrahiert wurde, die Fähigkeit zur Fluorescein-Bildung verloren hat. Übrigens steht die Formel I des Fisetins⁹⁾ mit der Resorcin-Bildung bei der Fluorescein-Schmelze durchaus im Einklang. Auch durch bloßes Einleiten von Luft in seine alkalische Lösung¹⁰⁾, beim Schmelzen mit Ätzkali oder

³⁾ A. G. Perkin und Gunnell, Journ. chem. Soc. London **69**, 1303 [1896].

⁴⁾ L. Jablonski und H. Einbeck, Collegium **1921**, 191.

⁵⁾ H. Gnamm: „Die Gerbstoffe und Gerbmittel“, Stuttgart 1925, S. 171.

⁶⁾ L. Meunier und A. Bonnet, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 2038 [1925].

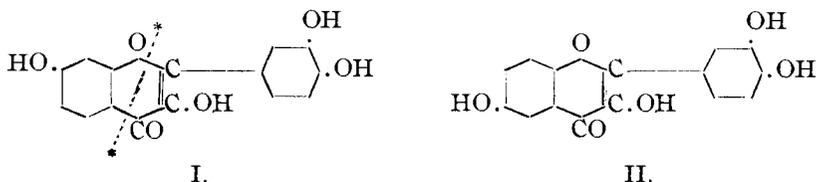
⁷⁾ O. Gerngroß und G. Sándor, Collegium **1926**, 1; O. Gerngroß, N. Bán und G. Sándor, Ztschr. angew. Chem. **1926**, 1028.

⁸⁾ O. Gerngroß, G. Sándor und K. Tsou, Collegium **1927**, 21.

⁹⁾ In den führenden neuen Gerbstoff-Büchern: K. Freudenberg, „Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe“, Berlin 1920, S. 138, und in H. Gnamm, „Die Gerbstoffe und Gerbmittel“, Stuttgart 1925, S. 171, wird dem Fisetin wohl irrtümlich die Formel II (S. 2096) zugeschrieben, sodaß allerdings eine Resorcin-Bildung nicht stattfinden könnte.

¹⁰⁾ Herzig, Monatsh. Chem. **12**, 182 [1891].

durch reduktive Spaltung mit Natrium-amalgam¹¹⁾ wird aus dem Fisetin Resorcin gewonnen.



Beschreibung der Versuche.

Die Fluorescein-Reaktion des Fisetins und ihr quantitativer Vergleich mit der des Quebracho-Extraktes.

Zur Gewinnung des Fisetins hielten wir uns im wesentlichen an die alte Vorschrift von Jakob Schmid¹²⁾. 500 g „garantiert reinen Fisetin-Extraktes“¹³⁾ wurden mit 300 ccm absol. Alkohol und 3 ccm Eisessig 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und alsdann filtriert. Durch vorsichtiges, etappenweises Zugeben von kalt gesättigter, alkohol. Bleiacetat-Lösung wurden zunächst die Gerbstoffe und andere Extraktstoffe ausgefällt, bis in einer Probe des Filtrates des anfänglich braunen Niederschlages bei weiterem Zusatz von Bleiacetat die hochrote Färbung des Fisetin-Bleisalzes erschien. Nach 24-stdg. Absitzenlassen des „Nicht-Fisetin-Niederschlag“ wurde filtriert und im Filtrat mit alkohol. Bleiacetat-Lösung das Fisetin ausgefällt, mit Alkohol gewaschen, in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die im Vakuum eingedampfte Lösung wurde zur Ausfällung und Reinigung des Fisetins mit der doppelten Menge siedenden Wassers versetzt. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol, Aufkochen mit Tierkohle und Fällen mit Wasser kann auf diese Weise leicht das Fisetin als gelbes, körniges Produkt gewonnen werden; doch erst nach sehr verlustreichem, oftmaligem Umfällen gelingt es regelmäßig, eine einwandfreie Krystallisation in Gestalt von citronengelben Nadelchen zu erhalten, die wir durch den Schmp. 201.5° des Tetracetates identifizierten. Es sei aber bemerkt, daß man sehr einfach und rasch zu sehr gut ausgebildeten Kryställchen gelangen kann, wenn man das vorgereinigte körnige Fisetin im Hochvakuum der Volmer-Pumpe bei 250° sublimiert.

Die Mikro-Analyse ergab folgende Zahlen: 5.631 mg Sbst.: 12.920 mg CO₂, 1.790 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₆ (286.07). Ber. C 62.92, H 3.52. Gef. C 62.58, H 3.55.

Für den quantitativen Vergleich der Fluorescein-Reaktion bei Quebracho und Fisetin verfahren wir in folgender Weise: Auf der analytischen Wage abgewogene Mengen der zu vergleichenden Objekte wurden mit der doppelten Menge Phthalsäure-anhydrid in einem Jenaer Reagenzrohr in das auf 360° erhitzte eutektische Gemisch von Kali- und Natron-Salpeter gebracht und ganz kurz unter Umrühren mit einem Glasstabe die Schmelze durchgeföhrt, die sublimierten Teile nach dem Erkalten

¹¹⁾ Beilstein, III, 3. Auflage, 583.

¹²⁾ Jakob Schmid, B. 19, 1734 [1886].

¹³⁾ Wir verdanken den Fisetin-Extrakt der Liebesswürdigkeit der Firma Zipperling, Keßler & Co. in Hamburg.

zurück auf den Boden des Gefäßes gestoßen und der Vorgang wiederholt. Dann wurde in bekannter Weise mit einem Tropfen geschmolzenen Zinkchlorids ebenfalls unter Rühren kurz im Bade von 360° erhitzt, die Schmelze mit 5 ccm 15-proz. Salzsäure ausgekocht, filtriert und mit 3 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt.

Auf diese Weise gelingt es, die Fluorescein-Reaktion mit 1 mg Fisetin gegen die mit 1 mg Quebracho zu vergleichen und zu zeigen, daß die Reaktion mit Fisetin noch sehr deutlich, mit Quebracho jedoch so gut wie verschwunden ist. Auch mit 5 mg der beiden Präparate wurde wiederholt die um ein Vielfaches stärkere Fluorescein-Bildung bei Fisetin als bei Quebracho bestätigt.

Die Fluorescein-Reaktion von Quebracho-Extrakt nach erschöpfender Äther-Extraktion.

Eine feinst gepulverte und gebeutelte Probe Quebracho-Extrakt, die 3 Wochen lang im Soxhlet mit Äther extrahiert wurde, zeigte nur eine so geringe Abnahme bezüglich Fluorescein-Reaktion, Flüssigkeits- und Faser-Fluoreszenz, daß man irgendwelche Schlüsse daraus kaum ziehen könnte. Auch die Extraktion einer Quebracho-Lösung im Zelmanowitzschen Flüssigkeits-Extraktionsapparat befriedigte nicht. Erst als wir den un-sulfitierten, festen Extrakt in der 40-fachen Menge Wasser lösten und die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther 10-mal je 1/2 Stde. auf der Maschine im Scheidetrichter schüttelten, konnte eine starke Abnahme der quantitativ durchgeführten Fluorescein-Reaktion festgestellt werden. Jedoch erst nach mehr als 20-maligem Ausschütteln gaben 5 mg des eingedampften, wäßrigen Rückstandes keine Fluorescein-Reaktion mehr; aber selbst jetzt war die gelbe Fluoreszenz an Watte in der auf 1/10000 verdünnten wäßrigen Lösung nicht ganz verschwunden.

374. Ernst Koenigs und Herbert Kantrowitz: Über einen neuen Thio-pyrindigo und ein Pyrindoxyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Der eine von uns hatte vor einiger Zeit gemeinsam mit H. Geisler¹⁾ versucht, einen Thio-pyrindigo aufzubauen. Es wurde dabei zwar das 3-Oxy- α,β -pyrido-thiophen erhalten, doch gelang es nicht, dasselbe zu Thio-pyrindigo zu oxydieren. Wir haben nun untersucht, ob bei einer andern Anellierung der beiden Ringe sich ein Thio-pyrindigo gewinnen ließe. Während unserer Versuche erschien eine Arbeit von Sucharda²⁾, dem die Synthese des δ -Pyrindigos gelungen war, und als unsere Arbeit im wesentlichen abgeschlossen war, eine weitere Veröffentlichung desselben Autors³⁾ gemeinsam mit Plazek, in welcher der Aufbau des δ -Thio-pyrindigos beschrieben wurde. In diesen Verbindungen haftet das Heteroatom des Fünfrings an der β -Stellung des Pyridinkerns, und der Ring ist nach dem α -Kohlenstoffatom geschlossen.

¹⁾ E. Koenigs und H. Geisler, B. **57**, 2076 [1924].

²⁾ E. Sucharda, B. **58**, 1724 [1925].

³⁾ E. Plazek und E. Sucharda, B. **59**, 2282 [1926].