

Hier mag schliesslich noch eine kurze Zusammenstellung der oben besprochenen Verbindungen Platz finden:

$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH NH Sulphydantoin	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NH ₂ Jäger's Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NC_6H_5 NC_6H_5 Lange's Diphenylsulphydantoin	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NC_6H_5 NC_6H_5 Lange's Diphenylsulphydantinsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH Volhard's Senfölessigsäure	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NH Nencki's Carbaminsulfoessigsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NC_6H_5 Lange's Spaltungsprodukt	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH Nencki's Rhodaninsäure.

Aus obigen Betrachtungen ergeben sich gewisse Fingerzeige für die Construction ähnlicher Verbindungen, z. B. aus den geschwefelten Urethanen, auf welche später zurückzukommen sein wird.

Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

404. St. Smorawski: Ueber die Kalischmelze des Rhamnetins.
(Eingegangen am 5. August.)

Während durch Hłasiwetz und Pfaundler's Arbeiten die Produkte, welche aus Morin, Maklurin und Quercetin in der Kalischmelze entstehen, genau bekannt sind, ist für das Rhamnetin nur beiläufig von Schützenberger und von Stein erwähnt worden, dass es in der Kalischmelze Phloroglucin und Quercetinsäure oder eine ähnliche Säure liefere, ohne dass diese Substanzen genauer identifizirt oder analysirt worden zu sein scheinen. Dies veranlasste mich, diese Versuche wieder vorzunehmen.

Bei der Schmelze des Rhamnetins und der Trennung der entstandenen Produkte bin ich dem von Hłasiwetz beim Quercetin eingeschlagenen Wege gefolgt. 1 Th. Rhamnetin wurde mit 3 Th. Kalhydrat so lange geschmolzen, bis Salzsäure aus einer Probe nichts mehr fällt, und die in Wasser gelöste und angesäuerte Schmelze mit Aether erschöpft. Der beim Abdestilliren des Letzteren aus der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Bleizuckerlösung gefällt. Aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzen Bleiniederschlag wurde durch wiederholtes Umkristallisiren mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle eine Säure gewonnen, welche durch ihre charakteristische Eisenreaction, den Schmelzpunkt (199°)

und die Analyse leicht als Protocatechusäure erkannt werden konnte. Die lufttrockene Substanz verlor bei 110° 1 Mol. H_2O (gef. 10.50 pCt. H_2O , berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 10.46$ pCt.). Die wasserfreie Substanz ergab:

	Gefunden	Berechn. f. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$
C	54.16 pCt.	54.54 pCt.
H	4.01 -	3.89

Die vom protocatechusauren Blei abgelaufene Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft, setzte Krystalle ab, die, da sie noch protocatechusäurehaltig waren, noch einmal in oben geschilderter Weise behandelt wurden. Aus den jetzt entfallenden Mutterlaugen wurde nun eine Substanz in Krystallen erhalten, die durch ihren süßen Geschmack, die violette Eisenreaction, den Schmelzpunkt $218-220^{\circ}$, namentlich aber durch die ausgezeichnete von Wiesner aufgefundene Reaction ihrer salzauren Lösung gegen Holzfaser sich als Phlorogucin zu erkennen gab. Die Analyse bestätigte diesen Befund:

	Gefunden	Berechn. f. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
C	56.66 pCt.	57.14 pCt.
H	4.97 -	4.76 -

Eine Substanz, welche wie die Quercetinsäure von Hlasiwetz gegen Alkalien mit intensiv rother Färbung reagirte, war jedesmal bei der rohen Protocatechusäure bemerkt worden, konnte jedoch nie in für die Analyse genügender Reinheit isolirt werden.

Da in neuerer Zeit Barth, allerdings in der Natronschmelze und bei sehr viel höherer Schmelztemperatur Phloroglucin auch aus Phenol und Resorcin erhalten hat, so musste mir für die Auffassung des Phloroglucins und der Protocatechusäure als primärer Spaltungsprodukte des Rhamnetins daran gelegen sein, ihre Bildung auch noch bei anderen womöglich gelinderen Reactionen zu constatiren. Hierzu schien die Reduction mit Natriumamalgam geeignet.

Rhamnetin wurde, in sehr verdünntem Alkali gelöst, mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalgam versetzt, und so lange erhitzt, bis die ursprünglich braungelbe Farbe ganz licht geworden war. Da sich die alkalische Flüssigkeit bei Berührung mit Luft sofort dunkel braunroth färbt, so wurde sie noch kochend mit Salzsäure, die keine Fällung von Rhamnetin mehr hervorbringt, neutralisiert; die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, und dieser, genau wie oben gelegentlich der Kalischmelze angegeben, weiter verarbeitet. Auch hier wurden die früher genannten Produkte erhalten. Die Protocatechusäure wurde nicht noch einmal analysirt, wohl aber das Phloroglucin, welches ergab:

	Gefunden	Berechn. f. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
C	56.71 pCt.	57.14 pCt.
H	4.83 -	4.76 -

Org. Laborat. d. kgl. technischen Hochschule.