

Studien über Quercetin und seine Derivate

(X. Abhandlung)

von

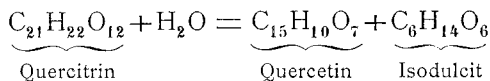
Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1894.)

Zusammensetzung des sogenannten Tribromquercetins.

Am Schlusse einer Reihe mühsamer und complicirter Versuche bin ich¹ zum Resultat gelangt, dass sämmtliche bisher gut untersuchte Quercetinderivate sich auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ des Quercetins zurückführen lassen und dass diese Formel ausserdem durch andere Gründe gestützt wird. Eine Ausnahme hievon bildete damals noch die Zusammensetzung des Quercitrins und weiterhin musste nur noch das Tribromquercetin von Liebermann und Hamburger mit der neuen Formel in Einklang gebracht werden. Die Zusammensetzung des Quercitrins wurde seither von Herzig und Smoluchowski² sicher festgestellt, so dass die Zersetzungsgleichung folgendermassen formulirt werden kann:



und damit dieser Widerspruch aufgeklärt wird.

Das Tribromquercetin betreffend muss ich etwas weiter zurückgreifen, da sich neuerdings in dieser Beziehung einige ungenaue Angaben in die Literatur eingeschlichen haben.

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 172.

² Monatshefte für Chemie, 1893, S. 53.

Dieses Präparat habe ich so wie alle anderen Derivate zur Controlle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt. Dieser Umstand in Verbindung mit der quantitativen Zersetzung des Quercitrins war ja gerade die Ursache, dass ich die alte Formel von Liebermann verwerfen musste.

Legt man nun die neue von mir aufgestellte Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$ der Berechnung zu Grunde, so sieht man sofort, dass die von Liebermann und Hamburger und mir gefundenen Zahlen noch am besten der Zusammensetzung eines Dibromquercetins entsprechen, dass aber die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe namentlich beim Brom keineswegs eine befriedigende genannt zu werden verdient.

	Mittel Liebermann	Mittel Herzig	$C_{15}H_8Br_2O_7$
C	39·45	39·48	39·13
H	1·96	2·30	1·74
Br	33·70	33·36	34·78

Meine Hoffnung, durch öfteres Umkrystallisiren dieses Körpers zu Zahlen zu gelangen, welche mit den theoretisch berechneten besser stimmen würden, hat sich als trüglich erwiesen. Der Bromgehalt nimmt im Gegentheil beim Umkrystallisiren immer mehr ab, allerdings in so geringer Weise, dass man es auch übersehen hätte können, wenn man nicht durch verschiedene andere Umstände aufmerksam geworden wäre.

Ich erhielt bei Wiederholung der Versuche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Bromgehalt von 33·32%, welcher durch weiteres Umkrystallisiren (dreimal) auf 32·5% sank, und schliesslich erhielt ich beim wiederholten Umkrystallisiren nur 31·4%.

In der Lauge von den ausgefallenen Krystallen war immer Bromwasserstoffsäure nachweisbar.

Dasselbe Resultat erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Eisessig und Essigäther. Dabei war in gar keinem dieser Fälle

die Zersetzung durch eine Änderung im Schmelzpunkte constatirbar, da derselbe constant bei 233—235° lag.

Es liegt hier also unzweifelhaft ein Dibromquercetin vor, welches wegen seiner leichten Zersetzlichkeit keine absolut scharfen Zahlen liefern kann.

Dass die Bromatome aus dem Molekül des sogenannten Tribromquercetins von Liebermann und Hamburger sich leicht eliminiren lassen, habe ich ja schon constatirt, da ich nachgewiesen habe, dass dasselbe das ganze Brom durch Kochen mit verdünnter Lauge als Bromwasserstoff abspaltet.¹ Im Anschluss hieran habe ich gefunden,² dass das Tribromphloroglucin ebenso leicht das Brom abgibt und daraus weiterhin den Schluss gezogen, dass das sogenannte Tribromquercetin das Brom im Phloroglucinrest enthält. Die gleichen Schlüsse gelten jetzt selbstverständlich für das Dibromquercetin.

Nun hat es sich aber gezeigt, dass die Bromderivate der echten Phloroglucinäther sehr stabil sind,³ und man konnte daher per analogiam wieder erwarten, dass das Dibromtetraäthylquercetin gar nicht oder wenigstens nur sehr wenig zersetzlich sein und dass man bei diesem Körper bei der Analyse bessere Zahlen erhalten werde. Dies ist in der That der Fall, so dass also dadurch wieder bewiesen ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Quercetin in der That Dibromquercetin entsteht.

Dibromtetraäthylquercetin.

Reines Tetraäthylquercetin wurde in einer Eisessiglösung in der Kälte mit 6 Atomen Brom behandelt. Obwohl ein sehr rasches Verschwinden des Broms zu constatiren ist, hat trotzdem keine Addition stattgefunden, da vom ersten Momente an Bromwasserstoff nachgewiesen werden kann. Am Ende der Operation war ein deutlicher Überschuss von Brom vorhanden. Zur Reinigung wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisirt,

¹ Monatshefte für Chemie, 1885, S. 869.

² Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.

³ Siehe nachfolgende Abhandlung von J. Herzig und J. Pollak.

wobei er sich in der Kälte in Form feiner gelber Nadeln vom Schmelzpunkte $169-173^{\circ}$ ausschied. Dieser Schmelzpunkt ist zwar constant, aber keineswegs scharf.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2069 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0.3631 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.
- II. 0.4062 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0.2645 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{Br}_2$
C	47.86	48.25
H	4.94	4.19
Br.....	27.70	27.97

Wie zu erwarten war, zeigte sich der Körper ganz widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Alkalien. Mit der zehnfachen Menge von Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung am Wasserbad fünf Stunden erhitzt, konnte nicht eine Spur Bromwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Dieses Bromderivat zeigt noch in anderer Richtung eine sehr interessante Eigenschaft. Bekanntermassen besitzt das Tetraäthylquercetin noch eine Hydroxylgruppe, welche wohl durch Acetylirung, aber nicht durch Alkytirung nachgewiesen werden kann. Obwohl nun diese Hydroxylgruppe auch im Bromderivat vorhanden sein müsste, lässt sich dasselbe nicht einmal mehr acetyliren. Auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt liefert dasselbe ein Product, welches, aus Eisessig umkrystallisirt, constant bei $172-175^{\circ}$ schmilzt und welches bei der Analyse folgende Daten lieferte:

- I. 0.2240 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.3958 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.
- II. 0.3490 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.2255 g Bromsilber.
- III. 0.4650 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.3028 g Bromsilber.
- IV. 0.1922 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.3096 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.
C	48·19	—	—	—
H	4·44	—	—	—
Br.....	—	27·49	27·70	—
C ₂ H ₅ O	—	—	—	30·94

Berechnet für				
	C ₁₅ H ₄ Br ₂ (OC ₂ H ₅) ₄ O ₃	C ₁₅ H ₃ Br ₂ (OC ₂ H ₅) ₄ (OC ₂ H ₃ O)O ₂		
C	48·25		48·86	
H	4·19		4·23	
Br	27·97		26·05	
C ₂ H ₃ O	31·46		29·31	

Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so kann man nur den Schluss ziehen, dass hier die ursprüngliche, nicht acetylierte Substanz vorliegt. Damit soll nun aber keineswegs gesagt sein, dass man nicht in Zukunft Mittel und Wege finden wird, auch hier ein Acetylderivat darzustellen. Es ist dies aber für uns ganz gleichgültig, da es sich dabei nur um einen Vergleich mit dem nicht bromirten Acetylquercetin handelt, und man kann daher schon jetzt die interessante Thatsache constatiren, dass Tetraäthylquercetin und Dibromtetraäthylquercetin in gleicher Weise behandelt sich verschieden verhalten und dass der Eintritt der beiden Bromatome eine weitere Abschwächung der Substituierbarkeit des Hydroxylwasserstoffes durch Radicale zur Folge hat.

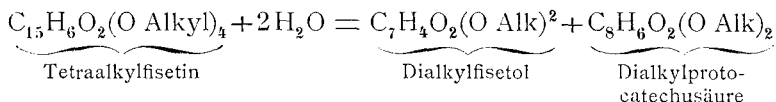
Constitution der Quercetinderivate.

Durch meine Versuche über Fisetin¹ habe ich es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Quercetin C₁₅H₁₀O₇ ein Hydroxyderivat des Fisetins C₁₅H₁₀O₆ ist. Da ich nun weiterhin sicher und bestimmt nachgewiesen habe, dass das Rhamnetin² der Monomethyläther des Quercetins ist, so waren sämtliche von mir studirte Pflanzenfarbstoffe auf das Fisetin

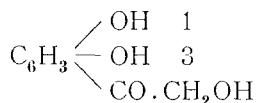
¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

² Monatshefte für Chemie, 1888, S. 548 und 1891, S. 172.

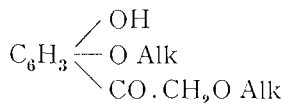
zurückgeführt. Die Aufklärung der Constitution des Fisetins war also der Kern der ganzen Frage geworden. Beim Fisetin¹ konnte ich nun zeigen, dass dasselbe sich in seinen Alkylderivaten im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



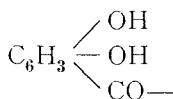
Das Fisetol² betreffend wurde von Smoluchowski und Herzig nachgewiesen, dass dasselbe ein Resorcinderivat von folgender Constitution ist:



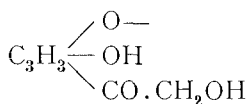
und dass dem bei der Reaction entstehenden Dialkylfisetol die Structur



zukommen muss. Demgemäss musste man aus dem Gang der Zersetzung den Schluss ziehen, dass das Kernhydroxyl des Dialkylfisetols und das Carboxyl der Dialkylprotocatechusäure im Tetraalkylfisetin nicht vorhanden sind und dass sie daher erst bei der Zersetzung mit Kali entstehen. Es waren damit als Bestandtheile des Fisetins folgende zwei Reste sicher nachgewiesen:



Rest der Protocatechusäure



Rest des Fisetols

Um aus diesen beiden Resten das Molekül des Fisetins construiren zu können, bedarf es noch der Abspaltung eines Moleküls H_2O .

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

² Monatshefte für Chemie, 1893, S. 39.

Über die Art dieser Wasserabspaltung habe ich mich damals noch nicht sicher ausgesprochen, und ich will hier den ganzen bezüglichen Passus citiren:¹ »Die meisten der möglichen Formeln verlangen das Entstehen von Kohlenstoffbindungen, deren Aufhebung durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur uns unwahrscheinlich erscheint. Wir glauben daher unsere Aufmerksamkeit vorerst solchen Möglichkeiten zuwenden zu sollen, wo durch Abspaltung des zweiten Wassermoleküls keine neue Kohlenstoffbindung stattfindet, und erst in zweiter Linie sollen die anderen Eventualitäten berücksichtigt werden«. Mit der Vermeidung der Annahme einer Kohlenstoffbindung hat es nun aber folgendes Bewandniss.

Bei der Construction einer halbwegs plausiblen Formel der Quercetinderivate mit einer Kohlenstoffbindung, welche bei der Zersetzung mit Kali sich lösen soll, kommt man immer wieder auf Gebilde, welche den Xanthonderivaten sehr ähnlich sind. Auf die thatsächlich vorhandenen Analogien zwischen den Xanthon- und Quercetinderivaten habe ich aber schon vor Jahren hingewiesen und habe auch mit Rücksicht darauf das Studium des Euxanthons² und der Euxanthonssäure³ begonnen. Die Fälle analogen Verhaltens konnte ich nun sogar um einige vermehren, dabei zeigte sich aber ein fundamentaler Gegensatz in dem Verhalten gegen Kali. Euxanthon bleibt selbst im Rohr auf 150° mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyds erhitzt vollkommen intact, während Quercetin und seine Derivate schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter alkalischer Lösung sich vollkommen zersetzen.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand bin ich von der direct ausgesprochenen Absicht, in beiden Fällen eine ähnliche Constitution anzunehmen abgekommen, habe aber ausdrücklich hervorgehoben, dass ich »die bisher angeführten gleichen Reactionen keineswegs unterschätzt wissen möchte«. Weiterhin habe ich es als möglich hingestellt, dass »das Euxanthon nur

¹ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 52.

² Monatshefte für Chemie, 1891, S. 161.

³ Monatshefte für Chemie, 1892, S. 411.

einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen«.

Unabhängig davon hat auch Kostanecki,¹ fast gleichzeitig vom Gentisin ausgehend, darauf aufmerksam gemacht, dass einige Reactionen der Xanthonderivate sehr an die der gelben natürlichen Farbstoffe erinnern. Es war dies insbesondere das eigenthümliche Verhalten, bei n Hydroxylgruppen nur $n-1$ Alkylgruppen aufzunehmen und dabei in Kaliumhydroxyd unlösliche Verbindungen zu liefern. Diese von mir bei den Quercetinderivaten und dem Euxanthon constatirte Eigenschaft hat Kostanecki² auch bei anderen Xanthonderivaten verfolgt und zusammen mit Dreher³ gezeigt, dass hiebei die in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxylgruppe nicht alkyliert wird. Für die Aufklärung der Constitution der Quercetinderivate waren diese weiteren Beobachtungen insofern nicht von Belang, als dadurch die von mir hervorgehobene Schwierigkeit wegen des verschiedenen Verlaufes der Reaction mit Kali nicht behoben wurde.

In dieser Richtung ist aber in der letzten Zeit ein bedeutender Fortschritt zu verzeichnen, indem wir durch die schöne Arbeit v. Kostanecki's⁴ im Chrysin ein Xanthonderivat kennen gelernt haben, welches in Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali eine Mittelstellung einnimmt zwischen Euxanthon und Quercetin. Kostanecki hat denn auch die Wichtigkeit dieser Thatsache erkannt und ist auf die Analogie der Quercetin- und Xanthonderivate zurückgekommen, indem er diesmal ganz bestimmt in beiden Fällen eine gleiche Constitution voraussetzt.

Es ist demnach zum Theil der Fall eingetreten, den ich in meiner Studie über das Euxanthon als zur vollkommenen Analogie unerlässliches Desiderium aufgestellt habe. Ich schrieb damals:⁵ »Wenn es gelänge ein Derivat des Euxan-

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 211 und 318.

² Berl. Ber., XXIV, 1894 und 3980.

³ Berl. Ber., XXVI, 71.

⁴ Berl. Ber., XXVI, 2901.

⁵ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 171.

thons darzustellen oder in der Literatur ausfindig zu machen, welches sich mit Kali geradeso leicht zersetzen liesse wie das Quercetin, so würde man in dieser Substanz sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins besitzen.«

Ich bin daher in der angenehmen Lage, den Ansichten Kostanecki's beipflichten zu können, allein es scheint mir, als ob er das Wesentliche der Sache nicht genügend betont hätte. Alle den Xanthon- und Quercetinderivaten bis zu einem gewissen Grade gemeinsamen Eigenschaften würden mich auch heute nicht bewegen, eine gleiche Constitution in beiden Fällen anzunehmen, wenn es sich beispielsweise gezeigt hätte, dass das Chrysin gegen Kali geradeso resistent wäre wie Euxanthon und andere Xanthonderivate. Ich brauche nur daran zu erinnern, dass z. B. die Eigenschaften bei n Hydroxylgruppen, nur $n-1$ Alkylgruppen leicht aufzunehmen, auch dem Fluoresceïn zukommt, ja sogar sich bei Körpern zeigt, die im freien Zustande keine Farbstoffe sind wie das Brasilin¹ und Hämatoxylin.² Ich halte es jetzt überhaupt für nicht unwahrscheinlich, dass die Regel von Kostanecki und Dreher nicht nur bei Xanthon- und Fluoranderivaten statt hat.³

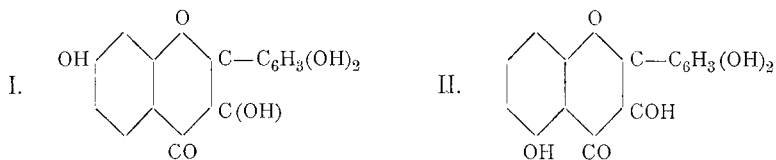
Für die Annahme einer gleichen Constitution bei den Xanthon- und Quercetinderivaten ist für mich nur der Umstand massgebend, dass ein unzweifelhaftes Xanthonderivat, Chrysin, neben anderen analogen Eigenschaften sich mit concentrirter Kalilauge ganz ähnlich zersetzt, wie ich es beim Äthylfisetin constatiren konnte. Dass sich beim Chrysin der Rest der Essigsäure abgespaltet, während beim Fisetin der Glycolsäurerest beim Resorcin bleibt, ist nicht so wichtig, um die Analogien zu stören, zumal, wie schon v. Kostanecki bemerkt, hier unter verschiedenen Verhältnissen gearbeitet wurde.

Bei der Construction einer Fisetinformel, welche direct an die des Chrysin's sich anschliessen würde, hat man noch immer zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen.

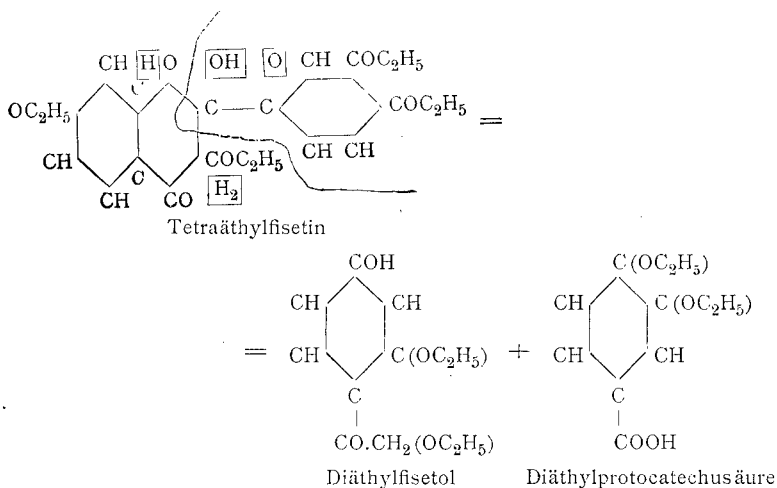
¹ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 56.

² Monatshefte für Chemie, 1894, S. 139.

³ Berl. Ber., XXVII, 2119.



Das Moment der Unsicherheit rührt daher, dass nur die Metastellung der Hydroxylgruppen in den Fisetolderivaten sicher bekannt ist und dass ich nur vermuthungsweise die Ansicht ausgesprochen habe, dass die Stellung im Fisetol 1.2.6 (Seitenkette in 1) wäre. Die exacte Bestimmung der Stellung der Seitenkette in den Fisetolderivaten ist auch der directe Weg zur Entscheidung der Frage nach der wahren Formel des Fisetins. Es gibt aber auch einen indirecten Weg, und zwar mit Hilfe der Regel von Kostanecki-Dreher. Schema II enthält Eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zum Carbonyl, und wir hätten daher bei der Alkylierung ein gelbes, noch nicht vollkommenes äthylirtes Derivat zu erwarten, welches trotzdem in Kali unlöslich sein müsste. Diese Substanz ist nun aber nicht beobachtet worden. Ich erhielt vielmehr bei den verschiedenen Darstellungen immer nur das weisse, vollkommen äthylirte Tetraäthylfisetin. Das Fisetin ist daher sehr wahrscheinlich nach Schema I constituirt, und die Zersetzung des Tetraäthylfisetins geht daher unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Daraus ist unmittelbar zu ersehen, dass die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Es ist dies ein Umstand, den ich schon früher¹ erschliessen konnte. Des Weiteren zeigt es sich, dass das Fisetol nicht die Stellung 1.2.6, wie ich vermuthet habe, sondern 1.2.4 (Seitenkette in 1) besitzt. Sollte man diese Stellung in Zukunft sicher nachweisen können, so wird dann umgekehrt das Fisetin als weiterer Beweis für die Richtigkeit der Regel von Kostanecki und Dreher zu gelten haben.

Meine weiteren aus der vermutheten Stellung 1.2.6 gezogenen Schlüsse² bleiben übrigens aufrecht, da auch bei 1.2.4 die bei der Zersetzung gebildete Hydroxylgruppe zur Seitenkette in der Orthostellung steht, so dass die aus dem Diäthylfisetol entstehende Monoäthylresorcy- und Monoäthylresorcyglyoxylsäure ein zum Carboxyl in der Orthostellung befindliches Hydroxyl enthalten.

Was nun den Umstand betrifft, dass ich nie eine der Zersetzung des Chrysin's vollkommen analoge Hydrolyse des Quercetins oder Fisetins zu beobachten Gelegenheit hatte, so ist darüber Folgendes zu bemerken. Die Zersetzung des nicht alkylirten Quercetins und Fisetins mittelst Kali habe ich ja studirt und dabei das Auftreten von Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin constatirt. Daneben sollte, wie schon Kostanecki bemerkt, Glycolsäure entstehen. Ich habe diese Reaction schon früher wiederholt beim Quercetin direct mit Rücksicht auf den Nachweis der Glycolsäure verfolgt, ohne dass mir derselbe gelungen wäre. Ein in der letzten Zeit erneuerter Versuch mit etwas mehr Substanz ergab ein gleiches negatives Resultat. Wenn nun auch die Möglichkeit der Anwesenheit der Glycolsäure offen bleiben muss, so glaube ich doch, dass die Bildung derselben nicht absolut nothwendig ist, weil die Verhältnisse bei den Quercetinderivaten wesentlich anders liegen. Beim Chrysin haben wir es allem Anscheine nach mit einer glatten Zersetzung unter Wasseraufnahme zu

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 177.

² Berl. Berl., XXVII, 2119.

thun, während beim Quercetin eine combinirte Reaction statt hat. Quercetin wird nämlich nicht nur zersetzt, sondern auch, und zwar wahrscheinlich früher, oxydirt. Dass Quercetin in alkalischer Lösung sehr gierig Sauerstoff absorbirt, habe ich ja schon vor langer Zeit¹ constatirt. Es ist daher nicht unmöglich, dass der Glycolsäurerest noch vor der Hydrolyse oxydirt wird, so dass dann nur die Zersetzung in Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin möglich ist. In der That ist die Natur des Säure- und Phenolrestes für den Verlauf mancher Reaction sehr massgebend, und zwar sogar innerhalb der engeren Quercetingruppe selbst, wie folgende Beobachtungen erweisen mögen.

Oxydation des Äthylfisetins und Äthylquercetins.

Äthylfisetin wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser so lange verdünnt, als keine Ausscheidung stattfand und dann mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Nach vollendeter Oxydation wurde mit schwefeliger Säure der Manganniederschlag gelöst und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, welcher die gesammte vorhandene organische Substanz aufnimmt. Die in Äther gelöste Substanz konnte in drei Körper getrennt werden.

A. Eine in Kali unlösliche Verbindung, welche aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt $104-105^{\circ}$ besass und sich als unangegriffenes Äthylfisetin erwies. Die in Kali löslichen Verbindungen konnten, mit Äther vorher extrahirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Körper *B* und *C* getrennt werden.

B. Sehr schwer löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt $168-169^{\circ}$. Erwies sich als Diäthylprotocatechusäure.

C. Leicht löslich in Wasser. Constanter Schmelzpunkt 65 bis 66° . Ist daher die auch bei der Oxydation des Äthylfisetols entstehende Monoäthylresorcyglyoxylsäure von der Stellung 1.2.4 ($\text{CO}_2\text{COOH} : \text{OH} : \text{OC}_2\text{H}_5$).

Berücksichtigt man, dass Äthylfisetin mit Kali Äthylfisetol und Diäthylprotocatechusäure liefert, so sieht man, dass die

¹ Monatshefte für Chemie, 1885, S. 873.

Oxydation beim Äthylfisetin ganz normal verläuft und dass ich bei der Oxydation des Äthylquercetins als Reactionsproducte Diäthylprotocatechusäure und ein der Monoäthylresorcyglyoxylsäure entsprechendes Derivat des Phloroglucins hätte erwarten müssen. Ein derartiger Gang der Reaction wäre für den vollkommen sicheren definitiven Nachweis des Verhältnisses von Fisetin und Quercetin von grosser Wichtigkeit.

Leider wird aber dabei der Phloroglucinrest ganz oxydirt, und ich konnte nur Diäthylprotocatechusäure und unoxydirtes Äthylquercetin nachweisen. Der Versuch wurde wiederholt, und ich konnte mich jedesmal überzeugen, dass der ätherische Extract keine Spanreaction mit Salzsäure liefert und dass die Lauge von der Diäthylprotocatechusäure keine organische Substanz enthielt.

Oxydationen des Quercetins, bei welchen der Phloroglucinrest ganz oxydirt wird, habe ich übrigens schon beschrieben.¹

Wenn nun diese Reaction bei so ähnlich constituirten Körpern wie Quercetin und Fisetin so verschieden verläuft, so wäre, selbst wenn mir der Nachweis der Glycolsäure auch in der Zukunft nicht gelingen sollte, es nicht zu verwundern, dass die Zersetzung des Chrysins und Quercetins nicht in gleichem Sinne vor sich geht, zumal hier in dem einen Falle eine glatte Zersetzung, im anderen Falle eine Zersetzung und Oxydation stattfindet.

Ich muss noch eines Versuches erwähnen, der, wenn er auch nicht das gewünschte Resultat geliefert, doch in so mancher Beziehung aufklärend wirken konnte. Es handelt sich um die

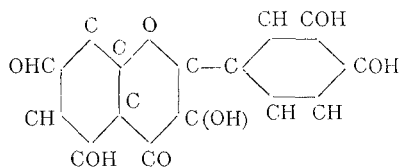
Zersetzung des Rhamnetins.

Das Rhamnetin ist schon vor einiger Zeit als Methyläther des Quercetins erkannt von der Formel $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$.² Ohne mich weiter auf die Gesichtspunkte einzulassen, von welchen ausgehend ich die Zersetzung des Rhamnetins mittelst Kalilauge studirt habe, will ich nur bemerken, dass die Zersetzung leider genau so vor sich geht wie bei den anderen Alkylquercetinen. Man erhält Protocatechusäure und ein amorphes

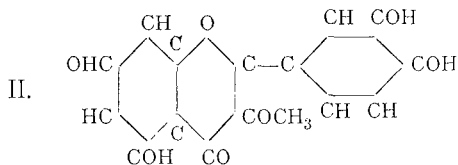
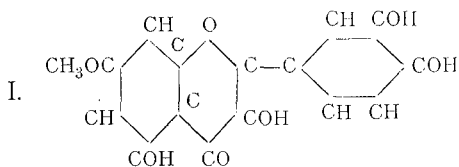
¹ Monatshefte für Chemie, 1885, S. 874.

² Monatshefte für Chemie, 1888, S. 548 und 1891, S. 172.

Phloroglucinderivat, welches bisher in gar keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und zwar weder als solches, noch in Form seiner Derivate. Wenn nun auch diese Reaction zur weiteren Aufklärung der Constitution des Quercetins nichts beitragen kann, so ist es doch möglich, daraus ganz bestimmte Schlüsse in Bezug auf den Ort des Methoxyls im Rhamnetin zu ziehen. Da nämlich der Theil, welcher Protocatechusäure liefert, nicht methyliert ist und ausserdem im Phloroglucinrest wegen der Kostanecki-Dreher'schen Regel die Orthostellung zum Carbonyl frei bleiben muss, so sind jetzt nur mehr zwei Formeln möglich. Gibt man dem Quercetin die Formel



so kann dann Rhamnetin nur entweder nach Schema I oder II constituirt sein.



So wäre denn die Frage nach der Constitution des Quercetins und seiner Derivate bis zu einem gewissen Grade beantwortet, obwohl ich mir noch immer einzelner Lücken in unserer Beweisführung sehr wohl bewusst bin. Namentlich wäre es sehr wünschenswerth, das von mir sehr wahrscheinlich gemachte Verhältniss des Fisetins zum Quercetin noch

besser experimentell festzustellen. Davon abgesehen, könnte man diese Arbeit in zweifacher Richtung weiter fortsetzen. Es könnte noch fürs Erste eine ganze Reihe gelber Pflanzenstoffe mit Bezug auf ihr Verhältniss zum Quercetin untersucht werden.

Sind doch einige Glucoside derart nahe mit der Quercetingruppe verbunden, dass manche Autoren direct behauptet haben, dass diese Körper Quercetin liefern. Leider sind die Substanzen schwer zugänglich, und ich muss daher auf dieses Studium in seiner ganzen Ausdehnung mit Rücksicht auf meine beschränkte Zeit verzichten. Ich möchte mir nur bei dieser Gelegenheit das Studium des Galloflavins reserviren, da mir über diese Substanz schon jetzt einige nicht uninteressante Thatsachen zur Verfügung stehen.

Es wäre aber auch sehr verlockend, jetzt, mit der richtigen Erkenntniss des Quercetins ausgerüstet, das Studium derjenigen Verbindungen in Angriff zu nehmen, welche Hlasiwetz in der Kalischmelze aus Quercetin erhalten hat.

Ich muss allerdings bekennen, dass ich bisher in der Kalischmelze weder Quercetin- noch Quercimerinsäure erhalten konnte. Bei der grössten Vorsicht konnte ich nur die Endproducte der Reaction constatiren, nämlich Protocatechusäure und Phloroglucin. Doch fühle ich mich durch meinen Misserfolg keineswegs berechtigt, die Existenz dieser Körper zu bezweifeln.

Ich möchte noch die Aufmerksamkeit auf einen Körper lenken, dessen Studium jetzt mit Aussicht auf Erfolg wieder aufgenommen werden kann. Ich meine das Morin, welchem Benedikt und Hazura¹ aus gewichtigen Gründen die Formel $C_{13}H_8O_6$ zuertheilt haben, wobei sie aber auch die Möglichkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ zugeben. Bei ihren weiteren Studien fanden dieselben Autoren,² dass die Bromderivate des Morins auf die Richtigkeit der alten, von Löwe aufgestellten Formel $C_{13}H_{10}O_7$ hinweisen. Diese Formel wird umso wahrscheinlicher, wenn

¹ Monatshefte für Chemie, 1884, S. 165.

² Monatshefte für Chemie, 1884, S. 667.

man bedenkt, dass die Gründe, welche seinerzeit Benedikt und Hazura bewogen haben, dem Ausdruck $C_{13}H_8O_6$ oder $C_{13}H_{10}O_6$ vor $C_{15}H_{10}O_7$ den Vorzug zu geben, jetzt nicht mehr massgebend sein können. Wir kennen jetzt eine Reihe von Körpern mit C_{15} , welche bei der Zersetzung nur Protocatechusäure und Phloroglucin, respective Resorcin liefern, und es kann daher nicht befremden, wenn bei der Zersetzung des Morins nur Phloroglucin und β -Resorcyssäure constatirt werden konnten.

Ich gedenke die Richtigkeit dieser Formel noch durch das genaue Studium der Alkyl- und eventuell Alkylacetylderivate zu erweisen. Dabei werden sich wahrscheinlich noch andere Berührungspunkte zwischen Quercetin und Morin ergeben.

Sind wir einmal im Besitze einer absolut sicheren Morin-formel $C_{15}H_{10}O_7$, dann können wir, wenn auch sonst ein analoges Verhalten constatirt wird, über die Constitution desselben nicht im Zweifel sein. Wir hätten dann im Morin eine dem Quercetin isomere Verbindung, welche, wie Benedikt und Hazura nachgewiesen haben, bei der Zersetzung Phloroglucin und β -Resorcyssäure liefert, während Quercetin sich in Phloroglucin und Protocatechusäure spalten lässt.

Aber auch, wenn sich, was ich für unwahrscheinlich halte, die Richtigkeit der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ für das Morin ergeben sollte, ist es möglich, dass mit der Feststellung der Formel auch zugleich die Constution gegeben wäre. Das Morin könnte dann in demselben Verhältniss zum Maclurin stehen wie bei der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zum Quercetin.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Punkt berühren, den ich schon lange hätte absolviren müssen. Das Quercetin ist ein Derivat des Phloroglucins, und es wäre daher sehr merkwürdig, dass der Phloroglucinrest im Quercetin ganz die Eigenschaft verloren haben sollte, durch Bindungswechsel in die secundäre Form überzugehen. Diesen Schluss könnte man in der That aus der Beobachtung ziehen, dass ich mit Kali und Jodalkyl echte Äther bekommen habe, welche mit Jodwasser-

stoff alle Alkylgruppen wieder abspalten. Ich muss daher bemerken, dass neben den krystallisirten echten Äthern immer auch syrupöse Körper entstehen, und es ist daher möglich, dass wir in diesem Syrup die Pseudoäther des Quercetins zu suchen haben. Ein Unterschied wäre aber immerhin doch vorhanden, da ja Phloroglucin nur Pseudoäther liefert, während beim Quercetin das Hauptproduct der Reaction die echten mit Jodwasserstoff verseifbaren Äther sind.
