

# Studien über Quercetin und seine Derivate

(VII. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

## Fisetin.

Kurze Zeit nach Publication meiner ersten Abhandlungen über das Quercetin hat Schmid<sup>1</sup> die Untersuchung des Fisetins unternommen und gezeigt, dass die Analysen auf die Formel  $C_{23}H_{16}O_9$  stimmen und dass das Fisetin auf diese Formel sechs nachweisbare Hydroxyle besitzt. Mit der alten Liebermann'schen Formel für das Quercetin  $C_{24}H_{16}O_{11}$  verglichen, weist die Formel für das Fisetin einen Mindergehalt von  $CO_2$  auf, während die Reactionen dahin zu deuten sind, dass das Quercetin ein Dioxifisetin sei. Aber nicht allein diese sich widersprechenden That-sachen haben mich bewogen, das Fisetin in den Kreis meiner Untersuchungen aufzunehmen, sondern auch ganz besonders die merkwürdige Erscheinung, dass im Fisetin nach Schmid alle Hydroxyle ebenso leicht durch Acetylirung, als wie durch die Alkylierung nachweisbar sein sollten. Die Acetylverbindung beschreibt er als weisse Substanz, während die Alkylderivate gelb sein sollen. Und doch sollen diese gelben Alkylderivate keine weissen Acetylalkylderivate liefern können.

Wenn man an der nahen Beziehung des Fisetins zum Quercetin festhielt, so standen alle diese Beobachtungen in directem Widerspruch mit meinen damaligen Erfahrungen über das Quer-

<sup>1</sup> Berl. Ber., XIX, 1734.

etin. Es ist daher sehr begreiflich, dass ich sofort zu meiner Information das Studium des Fisetins begonnen habe. Nachdem nun jetzt einerseits alle Widersprüche gelöst sind und andererseits weder von Schmid selbst, noch überhaupt aus dem Lunge'schen Laboratorium über diesen Gegenstand seither eine Publication erschien, nehme ich keinen Anstand, die Resultate meiner Untersuchung hiemit der Öffentlichkeit zu übergeben.

Was die Darstellung des Fisetins betrifft, so habe ich dasselbe Ausgangsmaterial benützt wie Schmid und habe seiner Beschreibung der Darstellungsmethode nur hinzuzufügen, dass im Bleiniederschlag noch immer Fisetin zurückbleibt, welches durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder gewonnen werden kann. Dabei kann man entweder den Bleiniederschlag in Alkohol suspendiren und das Gas einleiten oder den Niederschlag unter Wasser zersetzen und nach dem Abfiltriren das Schwefelblei mit Alkohol extrahiren. Selbstverständlich ist das so gewonnene Fisetin nicht so rein, wie das aus dem Filtrat erhaltene. Es genügt aber ein zwei- bis dreimaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, um ein hellgelbes, aschenfreies Präparat von genügender Reinheit zu bekommen.

### Acetylfisetin.

Dasselbe wurde auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Fisetin erhalten. Es wurde, da es in Alkohol gar zu schwer löslich ist, theils aus Essigäther, theils aus Eisessig umkrystallisirt. In beiden Fällen erhielt ich die Substanz in Form weisser glänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 196—199° (Sch. 200—201). Die Analysen dieser Substanz ergaben folgende Daten:

1. 0.3060 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.6831 g Kohlensäure und 0.1121 g Wasser.

2. 0.3578 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.7977 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$
	I.	II.		
C . . . . .	60.89	60.80	61.49	60.79
H . . . . .	4.07	4.03	4.23	3.95

Die Verseifung dieses Acetylderivates wurde nach der bewährten Methode von Liebermann unternommen. Sie ergab folgendes Resultat:

3. 5740 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·2420 g bei 120° getrockneten wiedergewonnenen Fisetins.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel Schmid	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$
$C_{15}H_{10}O_6$ . . . . .	62·72	62·76	62·99

Das auf diese Weise regenerirte Fisetin habe ich wieder analysirt und erhielt dabei folgende Zahlen:

- I. 0·2931 g Substanz gaben 0·6720 g Kohlensäure und 0·0960 g Wasser.  
 II. 0·2757 g „ „ 0·6347 g „ „ 0·0892 g „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Mittel Schmid	$C_{15}H_{10}O_6$
	I.	II.		
C . . . . .	62·53	62·78	63·36	62·93
H . . . . .	3·64	3·59	3·67	3·49

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Zahlen ganz gut auf die Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  für das Fisetin. Da nun anderseits im Acetylquercetin fünf Acetoxygruppen vorhanden sind, während die mitgetheilten Analysen deren nur vier im Acetylfisetin nachweisen lassen, so stehen bei diesen Verbindungen die Thatsachen mit der Auffassung des Quercetins als Oxyfisetin vollkommen im Einklang.

### Methylfisetin.

Interessant gestaltete sich die Untersuchung der Alkylderivate des Fisetins. Schmid's Analysen wiesen darauf hin, dass genau so viele Hydroxylgruppen alkyliert sind, als durch das Acetylire nachgewiesen werden konnten, was bis zu einem gewissen Grade meinen Beobachtungen beim Quercetin widerspricht. Ich ging an die Untersuchung dieser Verbindungen mit der vorgefassten Meinung, dass hier von Seiten Schmid's ein Versuchsfehler vorliegt. Sind die Substanzen, wie beschrieben, gelb, dann müssten sie noch weisse Acetylalkylderivate liefern und könnten daher unmöglich genau so viele Alkylgruppen

enthalten, als im Acetylfisetin Acetylgruppen nachweisbar sind. Sollten aber die Analysen von Schmid ganz richtig sein, so müssten die Substanzen jedenfalls weiss erscheinen. Dabei ging ich von der Voraussetzung aus, dass die von mir damals in der Quercetingruppe angenommenen Chinonsauerstoffe sich beim Fisetin beim Alkylieren genau so aufrollen wie beim Acetylieren. Meine Versuche haben gezeigt, dass die Analysen von Schmid ganz richtig sind, dass man aber beim wiederholten Umkrystallisieren die Alkylderivate des Fisetins absolut weiss ohne jeden Stich ins Gelbe erhalten kann. Allerdings ist die Schwierigkeit, die Substanzen weiss zu erhalten, so gross, dass man diesen Umstand, wenn man nicht direct darauf ausgeht, sehr leicht übersehen kann.

Im Zusammenhang mit meinen Erfahrungen beim Euxanthon und Quercetin erklärt sich dieses merkwürdige Verhalten ohne jede Schwierigkeit. Von diesem Gesichtspunkte aus ist in Bezug auf diese Reactionen zwischen den drei Körpern gar kein principieller, sondern nur ein gradueller Unterschied vorhanden. Sie lassen sich in eine Gruppe formiren, deren äusserste Glieder Quercetin, respective Fisetin sind, während das Euxanthon eine Mittelstellung einnimmt. Gemeinsam besitzen sie die Eigenschaft, im vollkommen acetylierten oder alkylirten Zustand keine Farbstoffe zu bilden. Diese gemeinsame Eigenschaft wird bedingt durch ein Hydroxyl, welches entweder sich in einer bestimmten Stellung befindet oder in irgend einer Weise einer Umlagerung fähig ist. Während nun beim Quercetin die weissen vollkommen alkylirten Abkömmlinge so zersetzlich sind, dass ich sie bisher nicht erhalten konnte, sind sie umgekehrt beim Fisetin so stabil, dass man auf gewöhnliche Weise nur diese und nicht die gelben in Kali unlöslichen Alkylderivate erhalten kann. Beim Euxanthon liegen die Verhältnisse so, dass man beide Arten von Verbindungen darstellen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, ja ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass es mir in Zukunft gelingen wird, die noch vorhandenen Lücken in dieser Reihe auszufüllen.

Was nun die Darstellung und Eigenschaften des Methylfisetins betrifft, so habe ich den Angaben von Schmid nur hinzuzufügen, dass dasselbe in langen weissen glänzenden Nadeln krystallisirt, welche den constanten Schmelzpunkt  $151-153^{\circ}$

(Schm. 152—153) besitzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3260 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7939 g Kohlensäure und 0·1634 g Wasser.  
 II. 0·2817 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6880 g Kohlensäure und 0·1378 g Wasser.  
 III. 0·2490 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6891 g Jodsilber.  
 IV. 0·2122 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5780 g Jodsilber.  
 V. 0·2132 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5816 g Jodsilber.

	Gefunden					Mittel	$C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	Schmid	
C. . . . .	66·41	66·60	—	—	—	66·82	66·66
H. . . . .	5·57	5·43	—	—	—	5·39	5·26
CH <sub>3</sub> O. . .	—	—	36·50	35·98	35·98	—	36·28

### Äthylfisetin.

In Bezug auf Darstellung und Eigenschaften gilt dasselbe wie beim Methylderivat. Krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108° (Sch. 106 bis 107). Die Analyse lieferte folgende Daten:

- I. 0·3369 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8582 g Kohlensäure und 0·1960 g Wasser.  
 II. 0·2663 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6747 g Kohlensäure und 0·1556 g Wasser.  
 III. 0·2283 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5310 g Jodsilber.  
 IV. 0·2755 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6465 g Jodsilber.

	Gefunden				Mittel	$C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$
	I.	II.	III.	IV.	Schmid	
C. . . . .	69·45	69·47	—	—	69·48	69·35
H. . . . .	6·46	6·49	—	—	6·67	6·54
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O. . .	—	—	44·50	44·93	—	45·22

Man sieht aus diesen Analysen, dass die von Schmid und mir gefundenen Zahlen auch bei diesen Fisetinderivaten mit der Theorie im vollkommenen Einklang stehen.

Bemerken will ich noch, dass in der That diese weissen Verbindungen, wie schon Schmid hervorhebt, mit Essigsäureanhydrid nicht mehr reagiren, und dass sie daher entschieden keine freie Hydroxylgruppe enthalten können.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich aus dem Äthylproduct zur grösseren Vorsicht mittelst Jodwasserstoffsäure Fisetin regenerirt habe, so dass die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass diese Substanzen nicht mehr Derivate des unzersetzten Fisetins sind.

### Oxydation mittelst Luft in alkalischer Lösung.

Das Fisetin oxydirt sich an der Luft in alkalischer Lösung so leicht wie das Quercetin. Letzteres liefert bekanntlich<sup>1</sup> bei dieser Gelegenheit Protocatechusäure und Phloroglucin. Wenn nun das Verhältniss beider Substanzen thatsächlich dahin zu formuliren wäre, dass Quercetin ein Oxyfisetin ist, so muss man beim Fisetin ein um eine Hydroxylgruppe ärmeres Zersetzungsproduct erwarten (Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure oder Resorcin). Wäre dies nicht der Fall, so müsste man annehmen, dass im Quercetin eine hydroxylhaltige Seitenkette existirt, die bei der Luftoxydation weg oxydirt wird. Ich habe mich davon überzeugt, dass dies nicht der Fall ist und dass man in der That Protocatechusäure und Resorcin erhält. Fisetin wurde in Kali gelöst und in einer grösseren Schale unter öfterem Umrühren der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet, insofern als sich beim Ansäuern nichts mehr ausscheidet. Die kalische Lösung wurde dann schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Aus dem Bleiniederschlag konnte eine Substanz erhalten werden, welche alle Reactionen der Protocatechusäure lieferte und den Schmelzpunkt 194—196° besass. Das Filtrat wurde zur Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine krystallinische Substanz, welche durch mehrmalige Destillation gereinigt wurde und in reinem Zustande den Schmelzpunkt 106—108° besass. Auch erhielt ich die Eisen- und die für das Resorcin so charakteristische Fluoresceïnreaction.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, VI, 863.

Für die Thatsache, dass Schmid in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin („verhältnissmässig wenig“) erhielt, gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder es liefert Resorcin auch in der Kalischmelze etwas Phloroglucin, worüber ich in der Literatur keine Angabe gefunden habe,<sup>1</sup> oder Schmid hat die Kalischmelze mit nicht ganz reinem Fisetin unternommen, so dass das Phloroglucin auf Rechnung der Verunreinigungen zu setzen wäre.

Da nun aber umgekehrt die Bildung von Resorcin aus Phloroglucin bei dieser Reaction höchst unwahrscheinlich ist und ich ausserdem auch bei den ganz reinen, weissen Alkylderivaten Resorcin erhielt, so ist wohl in meinem Falle ein Irrthum so ziemlich ausgeschlossen. Diese Reaction ist daher als ein weiterer Beweis für die Auffassung des Quercetins als Oxyfisetin zu betrachten. Dass Schmid kein Resorcin gefunden hat, erklärt sich einfach aus dem Umstand, dass er es, wie es scheint, gar nicht erwartet und daher die Mutterlauge vom Phloroglucin ganz vernachlässigt hat.

#### **Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin.**

Mit Rücksicht auf meine diesbezüglichen Versuche bei den Alkylquercetinen war es geboten, diese Reaction auch auf die Alkylfisetine anzuwenden, zumal das entsprechende Resorcin-derivat möglicherweise hätte krystallisirt sein können. Als ich das Äthylfisetin mit alkoholischem Kali im Rohr auf 150 — 160° erhitzte, zeigte es sich, dass auch hier Diäthylprotocatechusäure entsteht neben einem Phenol, welches nicht krystallisirt und von dem nur constatirt werden konnte, dass es die Spanreaction des Phloroglucins nicht liefert. Die entsprechende Reaction lieferte beim Quercetin ebenfalls Diäthylprotocatechusäure, aber daneben ein Phenol, welches sich als ein Derivat des Phloroglucins erkennen liess.

Die Zersetzung der Alkylfisetine durch alkoholisches Kali geht aber schon am Rückflusskühler ganz glatt und quantitativ

---

<sup>1</sup> Ich habe mich inzwischen durch einen Versuch, den Herr stud. Mayer im hiesigen Laboratorium unternahm, überzeugt, dass reines Resorcin in der Kalischmelze ein Product liefert, welches die Spanreaction des Phloroglucins liefert.

unter Bildung von zwei krystallisirten Verbindungen vor sich, so dass diese Zersetzung wohl einen genügend sicheren Schluss auf die Constitution des Fisetins zu ziehen erlaubt.

Äthylfisetin wurde mit der 10fachen Menge alkoholischen Kalis am Rückflusskühler am Wasserbade 7—8 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol abdestillirt und der Kolbeninhalt mit Wasser aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass sich Alles bis auf eine geringe Trübung auflöst.

Zur Entfernung dieser Trübung wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess immer nur eine Spur einer gelblichen Substanz, welche wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. In die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde zur Absättigung des Kalis Kohlensäure bis zur vollständigen Neutralisation eingeleitet, wobei sich eine weisse krystallinische Substanz (*A*) in beträchtlicher Menge ausschied. Die Flüssigkeit (*B*) sammt Niederschlag wurde mit Äther ausgeschüttelt, in welchem sich die Substanz sehr leicht löst. Der Äther hinterlässt beim Abdestilliren ein in langen dünnen Nadeln krystallisirendes Product, welches keine Spanreaction liefert, sich in Kali löst, aber aus dieser Lösung mit Kohlensäure ausfallen lässt.<sup>1</sup> Sie liefert mit Eisenchlorid eine schwachrothe Färbung, welche auf Zusatz von kohlensauren Alkalien wieder verschwindet. Da die Verbindung in Alkohol zu leicht löslich war, wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt sie in Form weisser Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 42—44° C. Die Analysen dieser Substanz ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·3168 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7456 *g* Kohlensäure und 0·2050 *g* Wasser.
- II. 0·3051 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7176 *g* Kohlensäure und 0·2000 *g* Wasser.
- III. 0·2948 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6130 *g* Jodsilber.

<sup>1</sup> Da sich die Constitution dieser Körper noch nicht vollständig aufklären liess, muss ich vorläufig für dieselben eine provisorische Nomenclatur einführen. Das bei Zersetzung des Methylfisetins entstehende phenolische Product soll Methylfisetol, das entsprechende Äthylderivat Äthylfisetol heissen. Das alkylfreie Phenol müsste demgemäss bis auf Weiteres Fisetol benannt werden.



In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C . . . . .	64·18	64·14	—
H . . . . .	7·18	7·28	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O . . .	—	—	39·81

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> überein, welche folgende Zahlen verlangt. Auf C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> käme dann 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.

	Gefunden	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
	im Mittel	
C . . . . .	64·16	64·28
H . . . . .	7·23	7·14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O . . .	39·81	40·18

Um über die Moleculargröße Aufschluss zu erhalten, habe ich versucht, Salze dieser Verbindung mit den Alkalien darzustellen, aber ohne besonderen Erfolg, weil dieselben zu leicht löslich sind und ich nicht viel Substanz zur Verfügung hatte. Hingegen gelingt es sehr leicht, mittelst Kali und Jodäthyl den Äthyläther dieses Körpers darzustellen. Derselbe ist in Kali unlöslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche constant bei 66—68° schmelzen. Die Analyse dieses Äthers lieferte folgendes Resultat:

- I. 0·2361 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·5724 g Kohlensäure und 0·1738 g Wasser.
- II. 0·2285 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·5560 g Kohlensäure und 9·1676 g Wasser.
- III. 0·1687 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·4678 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C . . . . .	66·15	66·36	—
H . . . . .	8·18	8·14	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O . . .	—	—	53·04

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, ist es wahrscheinlich, dass der Äther die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> und nicht

$C_{20}H_{28}O_6$  und es wäre dementsprechend das Äthylfisetol  $C_{12}H_{16}O_4$  und nicht etwa  $C_{18}H_{24}O_6$ . Das Äthylfisetol würde daher zwei Äthoxylgruppen enthalten, während auf dessen Äthyläther drei Äthoxylgruppen kämen. Dementsprechend wäre dann die Formel des Fisetols  $C_8H_8O_4$ .

	Gefunden	$C_8H_8O(OC_2H_5)_3$	$C_{12}H_8O_2(OC_2H_5)_4$
C.....	66·26	66·67	65·93
H.....	8·16	7·93	7·69
$C_2H_5O$ ...	53·04	53·57	49·45

Obwohl die Differenz im Äthoxylgehalt ziemlich bedeutend ist, war doch Vorsicht geboten, zumal sich bei dieser Verbindung wieder die Zeisel'sche Bestimmung schwierig gestaltet, weil die Substanz mit Jodwasserstoffsäure verharzt und sich vor Beendigung der Reaction ausscheidet. Man muss daher vorsichtig operiren, möglichst wenig Substanz nehmen und der Jodwasserstoffsäure Essigsäureanhydrid zusetzen.

Wegen dieser Verharzung war ich auch nicht im Stande, das äthoxylfreie Fisetol  $C_8H_8O_4$  darzustellen. Das sich ausscheidende harzige Product erinnert sehr lebhaft an das Resorcinharz von Barth und Weidel und dürfte ihm auch sehr nahe stehen, da, wie ich später zeigen werde, das Äthylfisetol sehr leicht Resorcin liefert.

Der Äthyläther lässt sich am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali kochen, ohne sich zu verseifen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Wir kommen nun zur Untersuchung der Flüssigkeit (*B*), welche nichts weiter als Diäthylprotocatechusäure enthält. Dieselbe wurde durch ihren Schmelzpunkt, Eigenschaften und endlich auch durch die Elementaranalyse als solche erkannt und charakterisirt.

Durch die Oxydation des Fisetins mittelst Sauerstoffes der Luft ist wahrscheinlich gemacht worden, dass im Fisetinmolekül der Rest der Protocatechusäure neben dem des Resorcins präformirt enthalten ist. Es war daher vorauszusehen, dass das neben der Diäthylprotocatechusäure entstehende Äthylfisetol ein Resorcinderivat sein wird. In der That liefert dasselbe in der

Kalischmelze ganz leicht Resorcin, welches am Schmelzpunkt und an der Fluoresceïnreaction erkannt wurde.

### Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin.

Es wiederholt sich hier Alles genau wie beim Äthylderivat. Das Methylfisetol ist in Alkohol nicht so leicht löslich wie das entsprechende Äthylderivat und wurde daher aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt dasselbe in Form kleiner, weisser, kreidiger Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $66-68^{\circ}$ . Es zeigt mit Eisenchlorid dasselbe Verhalten wie das Äthylderivat. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3266 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7301 g Kohlensäure und 0·1782 g Wasser.
- II. 0·2013 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·4789 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_3O(OCH_3)$
	I.	II.	
C.....	60·96	—	61·22
H.....	6·06	—	6·12
CH <sub>3</sub> O ....	—	31·63	31·37

Neben diesem Producte wurde, wie zu erwarten war, Dimethylprotocatechusäure nachgewiesen.

Auch hier wurden zur Ermittlung der Moleculargrösse die Äther dieser Verbindung dargestellt und zwar zunächst der

### Methyläther des Methylfisetols.

Über die Darstellung dieses Körpers brauche ich wohl nicht viel zu sagen, da dieselbe nach der gewöhnlichen Methode ganz leicht gelingt. Er ist in Kali unlöslich, am Rückflusskühler unverseifbar und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich in Form kleiner weisser Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt  $62-63^{\circ}$  besitzen. Die Analyse lieferte folgende Daten:

- I. 0·3142 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·7247 g Kohlensäure und 0·1904 g Wasser.
- II. 0·1590 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5265 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C . . . . .	62·90	—
H . . . . .	6·73	—
CH <sub>3</sub> O . . . .	—	43·72

Diese Zahlen stehen in vollem Einklang mit dem oben erwähnten Resultat bei der Analyse des Äthyläthers des Äthylfisetols, wie folgende Zusammenstellung zeigen mag:

	Gefunden	$C_8H_5O(OCH_3)_3$	$C_{12}H_8O_2(OCH_3)_4$
C . . . . .	62·90	62·86	62·33
H . . . . .	6·73	6·67	6·60
CH <sub>3</sub> O . . . .	43·72	44·28	40·2

Beide Resultate vereint, weisen auf die Formel  $C_8H_8O_4$  für das Fisetol hin und haben auch das gemeinsam, dass die grössten Differenzen zwischen den von den verschiedenen möglichen Formeln geforderten Werthen bei der Äthoxyl-, respective Methoxylzahl vorkommen, da die für den Kohlenstoffgehalt berechneten Zahlen zu nahe bei einander liegen. Es ist daher begreiflich, dass ich eine Verbindung gesucht habe, wo die Differenz auch im Kohlenstoffgehalt klar zu Tage tritt und eine derartige Substanz habe ich im

### Äthyläther des Methylfisetols

gefunden. Derselbe wurde bei zwei verschiedenen Darstellungen mit den gleichen Eigenschaften gefunden und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weichen glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 60—62°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Darstellung A.

- I. 0·3041 g im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrockneter Substanz gaben 0·7174 g Kohlensäure und 0·1988 g Wasser.
- II. 0·3703 g im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrockneter Substanz gaben 0·8734 g Kohlensäure und 0·2440 g Wasser.

Darstellung B.

- III. 0·2835 g im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrockneter Substanz gaben 0·6662 g Kohlensäure und 0·1867 g Wasser.
- IV. 0·1898 g im Vacuum über  $H_2SO_4$  getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5900 g Jodsilber.

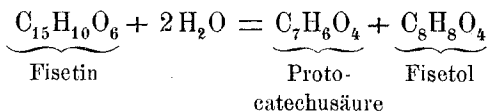
In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C. ....	64·34	64·32	64·08	—
H. ....	7·25	7·31	7·2	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>1</sup> ...	—	—	—	19·37

Auch diese Analysen stimmen weit besser auf C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als auf C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

	Gefunden	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
C. ....	64·33	64·28	63·35
H. ....	7·28	7·14	6·83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O ...	19·37	20·09	13·97

Aus diesen Versuchen kann man folgende für die Constitution des Fisetins wichtige Schlüsse ziehen. Das Fisetin C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> zersetzt sich in seinen Alkylderivaten unter dem Einflusse alkoholischen Kalis im Sinne folgender Gleichung:



Mit dieser Gleichung stimmt auch die Menge der erhaltenen Zersetzungsproducte sehr gut überein.

Weiterhin kann man, da alle vier Alkylgruppen des Fisetins in den Zersetzungsproducten wieder auftreten, mit voller Berechtigung schliessen, dass bei dieser Reaction keine Verseifung stattgefunden hat, und es ist dann klar, dass sowohl das in dem theilweise alkylirten Fisetol vorhandene freie Hydroxyl, als wie die Carboxylgruppe der Protocatechusäure durch Wasseranlagerung entstanden sind.

Was nun die Constitution des Fisetols C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> betrifft, so ist festgestellt, dass dasselbe drei Hydroxyle enthält und dass es ein Resorcinderivat ist. Diese beiden Thatsachen combinirt, ergeben als Consequenz, dass das dritte Hydroxyl in einer Seitenkette

<sup>1</sup> Diese Zahl gilt nach Subtraction der für die Methoxylgruppe erforderlichen Menge Jodsilbers.

sich befinden muss. Ausserdem kann ich schon jetzt mich über die Function des vierten Sauerstoffatoms dahin äussern, dass dasselbe entweder einer Aldehyd- oder Ketongruppe angehören muss, da das Fisetol mit Phenylhydrazin eine Verbindung gibt, die ich seinerzeit beschreiben werde. Obwohl man schon auf Grund dieser Thatsachen eine Constitutionsformel aufstellen könnte, will ich es doch vorläufig unterlassen, da der Körper doch noch nicht genügend studirt ist und alle von mir bisher in Betracht gezogenen Formeln, z. B.  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2OH$  oder  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH \cdot OH \cdot COH$  die leichte Oxydirbarkeit des Fisetols zu Resorein nicht plausibel machen können. Eine derartige leichte Oxydationsfähigkeit vorauszusetzen, bin ich aber nach meinen bisherigen Erfahrungen absolut genöthigt.

Das genaue Studium dieses Zersetzungsproductes und die richtige Deutung dieser Versuche ist jetzt, wie mir scheinen will, zum Kern der Frage nach der Constitution der Körper aus der Quercetingruppe geworden, da ja das Verhältniss dieser Substanzen zum Fisetin so ziemlich klargestellt ist. Da nun die Beschaffung des zu diesem Studium erforderlichen Materials einige Zeit in Anspruch nimmt und ich ausserdem die aus der Euxanthongruppe hergeholten Analogien durch weitere directe Beweise stützen möchte, darf ich wohl die berechnigte Erwartung aussprechen, dass mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit gewahrt bleibt.

---