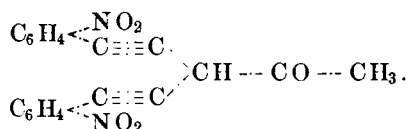


Reduktion mit Schwefelammon konnte kein gut charakterisirtes Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt die Lösung des Körpers in Eisessig; beim Stehen an der Luft wird dieselbe indessen alsbald wieder roth gefärbt. Dagegen entsteht beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub eine hellrothe Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein farbloser, fester Körper abscheidet. Derselbe konnte der erhaltenen geringen Menge wegen noch nicht näher untersucht werden.

Ueber die Zusammensetzung der Substanz können wir einstweilen nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist dieselbe entstanden durch Zusammentreten von einem Molekül Acetessigester mit zwei Molekülen Nitrophenylacetylen unter Abspaltung der Carboxylgruppe des Acetessigesters. Für die Ketonnatur des Körpers spricht der Umstand, dass beim Behandeln desselben mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge die Entstehung einer Säure nicht zu beobachten war. Die Constitution des Körpers lässt sich vielleicht durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure müsste daraus ein Körper entstehen, der zweimal die Isatogengruppe enthält, der aber nicht im Stande ist, Indigo zu liefern, weil die beiden Isatogruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um aus der Silberverbindung des Ortho-nitrophenylacetylen durch Behandeln mit Jodäthyl ein Aethylnitrophenylacetylen zu erhalten. Dies ist indessen nicht gelungen; es wird immer Nitrophenylacetylen zurückerhalten, und es war uns nicht möglich, einen Körper von obiger Zusammensetzung nachzuweisen.

#### 45. P. Foerster: Zur Identitätsfrage der Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute mit dem Quercitrin und Quercetin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Nachdem von Liebermann und Hörmann<sup>1)</sup> und Liebermann und Hamburger<sup>2)</sup> die Farbstoffe der persischen Gelbbeeren und des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 299,

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1178.

Quercitrons von Neuem eingehender untersucht waren, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann bereits vor längerer Zeit Versuche begonnen, welche den Zweck hatten, die schon öfter ventilirte Frage nach der Identität der in der Ueberschrift genannten Farbstoffe mit dem Quercitrin und Quercetin zu entscheiden. Diese Untersuchungen habe ich leider vor ihrer Vollendung unterbrechen müssen, ohne bisher zu ihrer Wiederaufnahme Gelegenheit gefunden zu haben. Da dieselben aber wenigstens mit Sicherheit das eine Resultat ergeben haben, dass trotz sehr grosser Aehnlichkeit eine Identität der genannten Farbstoffe mit Quercitrin und Quercetin nicht besteht, so erlaube ich mir, meine Erfahrungen hier kurz mitzutheilen.

Das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren ist nur von Stein<sup>1)</sup> untersucht worden, der es für identisch mit dem Rutin der Gartenraute hielt. Nach ihm zerfällt es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Quercetin [im Mittel seiner Versuche 47.46 pCt.] und einen unkrystallisirbaren Zucker.

Die von mir benutzten chinesischen Gelbbeeren hatten das von Stein beschriebene Aussehen. Die botanische Untersuchung, welche Hr. Prof. Garcke in Berlin auszuführen die Güte hatte, bestätigte, dass ausser Blatt- und Stieltheilen vorzugsweise die getrockneten, unentwickelten Blütenknospen der im nördlichen China wachsenden *Sophora japonica* L. (Fam. Papilionaceae) vorlagen.

Die Gelbbeeren wurden nicht, wie von Stein, mittelst Alkohol, sondern in der von Rochleder und Hlasiwetz<sup>2)</sup> behufs Gewinnung von Rutin aus Kapern angegebenen Weise mit Wasser extrahirt. Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und darauf folgendem Extrahiren mit kochendem Aether, wobei ein rothes Harz entfernt wird, erhält man ein reines Präparat.

Behandelt man dieses Glycosid in derselben Weise mit verdünnter Schwefelsäure, wie beim Zerlegen des Quercitrins<sup>3)</sup> angegeben, so erhält man [im Mittel von 7 Versuchen] 46.84 pCt. einer gelben, dem Quercetin sehr ähnlichen, in ihren Derivaten aber verschiedenen Substanz und 57.56 pCt. eines Zuckers, der auf gleiche Art wie der Zucker des Quercitrins und Xanthorhammins behandelt, allerdings weit schwieriger zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sowohl die elementare Zusammensetzung wie das optische Drehungsvermögen, der Schmelzpunkt, die Gährungsunfähigkeit und sonstigen Eigenschaften charakterisirten diesen Zucker als Isodulcit.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 58, 399; 85, 351; 88, 280.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 56, 96. Ann. Chem. Pharm. 82, 197.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1178.

Ein Gegenversuch mit reinem Quercitrin aus Quercitrinarinde ergab 60.45 pCt. Quercetin und 46.33 pCt. Isodulcit, Zahlen, welche mit dem von Liebermann und Hamburger angegebenen übereinstimmen.

Hieraus geht hervor, dass das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren mit dem Quercitrin nicht identisch ist. Da andererseits aber auch die Identität mit dem Rutin, d. h. dem Glycosid der *Ruta graveolens* noch nicht nachgewiesen ist, schlage ich vor, das Glycosid der *Sophora japonica* vorläufig Sophorin und dessen Spaltungskörper Sophoretin zu nennen. Das letztere hielt Stein für Quercetin, doch widersprechen dieser Ansicht, wie schon bemerkt, die Zusammensetzung der Derivate.

Das Sophorin lässt sich nicht wie das Quercitrin unzersetzt bromiren. Es spaltet sich vielmehr durch Einwirkung der sich reichlich entwickelnden Bromwasserstoffsäure in Isodulcit und bromirtes Sophoretin, welches wesentlich abweicht von dem durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Bromquercitrin erhaltenen Tetrabromquercetin:

		Gefunden im Bromsophoretin <sup>1)</sup>	
		I.	II.
Tetrabromquercetin			
C	36.18	34.50	34.72 pCt.
H	1.51	1.79	1.61 »
Br	40.20	42.80	42.85 »

In gleich auffallender Weise differiren die aus diesen Bromderivaten dargestellten Acetylverbindungen:

		Gefunden im Bromacetylsophoretin <sup>1)</sup>	
		I.	II.
Tetrabromdiacetylquercetin			
C	38.18	39.48	39.67 pCt.
H	1.82	3.06	2.78 »
Br	36.36	32.79	32.83 »

Weniger gross ist der Unterschied des Acetylsophoretins vom Acetylquercetin:

		Gefunden im Acetylsophoretin <sup>1)</sup>	
		I.	II.
Acetylquercetin			
C	59.57	58.53	58.60 pCt.
H	3.55	4.38	4.43 »

Behandelt man das in Eisessig angeschwemmte Sophoretin mit Brom, so erhält man eine von dem analog dargestellten Tribromquercetin bedeutend abweichende Bromverbindung, die ganz rein darzustellen bisher aber noch nicht gelang.

Aus den angeführten Zahlen geht indess schon hervor, dass das Spaltungsprodukt des Sophorins vom Quercetin verschieden ist.

<sup>1)</sup> Die Substanzen unter I. und II. wurden getrennt dargestellt.

Das Glycosid der Kapern (*Capparis spinosa* L.) lässt sich nach der von Rochleder und Hlasiwetz angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> leicht rein darstellen. Doch ist die Ausbeute sehr gering. Aus den mit Essig durchtränkten Kapern des Handels erhält man 0.5 pCt. Rutin.

Nach Zwenger und Dronke<sup>2)</sup> spaltet sich dasselbe in 39.24 bis 43.25 pCt. Quercetin und einen Zucker, den sie nicht krystallisirt erhielten, der aber sonst die Eigenschaften des Quercitrinzuckers besass.

Die von mir ausgeführten Spaltungsversuche ergaben 46.74 bis 48.92 pCt. (im Mittel von 4 Versuchen 47.84 pCt.) eines gelben, nicht genauer untersuchten Körpers und 57.24—57.79 pCt. Zucker, der, ob schon die mir bisher zur Verfügung stehenden Mengen sehr gering waren, doch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus, doch konnte der Schmelzpunkt (93° C.) bestimmt, sowie die dem Isodulcit eigenthümliche Erscheinung, bei ganz allmählicher Temperaturerhöhung bei 70°, bei sehr schneller Erwärmung erst bei 110° zu schmelzen, beobachtet werden. Auch die Krystallform deutete darauf hin, dass der im Kapernglycosid enthaltene Zucker Isodulcit ist.

Das Glycosid der Gartenraute (*Ruta graveolens*), welches ebenfalls durch Extrahiren mit Wasser erhalten und durch Behandeln mit kochendem Alkohol und Aether und durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde, lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Zahlen, welche den oben beim Gelbbeeren- und Kapernglycosid angeführten sehr nahe kommen. Das Spaltungsprodukt ist nach Zwenger und Dronke Quercetin. Die Versuche ergaben:

1)	45.40 pCt. Quercetin,	55.54 pCt. Zucker	} als Isodulcit berechnet
2)	46.47 » »	55.80 » »	
3)	44.47 » »	—	

Der Zucker dieses Glycosids ist noch nicht krystallisirt erhalten worden.

Berlin. Org. Laborat. der Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 56, 96. Ann. Chem. Pharm. 82, 197.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 123, 145. Chem. Centralbl. 1862, S. 766.