

alle ungesättigten Säuren mit Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem Dibromadditionsproduct,  $C_3H_4Br_2 \begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{OH} \\ \text{CO} \cdots \text{OH} \end{matrix}$ , welches aus Chloroform sehr gut krystallisirt und zwischen 100 und 110° unter beginnender Zersetzung schmilzt.

Auch die von Perkin vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 1734; Journ. chem. soc. 1885, I, 820) publicirte Beweisführung wird man kaum als zutreffend ansehen können, weil die Versuche leider in unrichtiger Weise ausgeführt worden sind. Wir wenigstens zweifeln, nach unsern Erfahrungen über die Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms im Acetylessigäther und Malonsäureäther und über den Austausch des Chloratoms im Benzylchlorid, nicht daran, dass Perkin ebenfalls nur Benzyläthyläther erhalten würde, wenn er zu Isobernsteinsäureäther zuerst Benzylchlorid und darauf Natriumäthylat setzte.

Strassburg, den 23. December 1885.

### 668. C. Liebermann: Bemerkungen zu Herrn Herzig's Abhandlungen über Quercetin und Rhamnetin.

(Eingegangen am 27. December.)

Die in den Monatsheften für Chemie 1885, S. 1020—1047 von Herrn Herzig über Quercetin und Rhamnetin gemachten Mittheilungen nöthigen mich, wegen mannigfacher darin enthaltener irrthümlicher Angaben über meine und meiner Schüler Beobachtungen, zu einigen Gegenbemerkungen, die ich um so kürzer halten will, als mir augenblicklich in Folge anderweitiger Arbeiten neues experimentelles Material nicht zu Gebote steht.

1. Nach Herrn Herzig (S. 1022) sollen Hamburger und ich für die Darstellung des Di- (resp. Tri-) bromquercetins »ursprünglich« die Bromirung des Quercitrins und die nachträgliche Spaltung des bromirten Productes vorgeschrieben haben. Von einer solchen Vorschrift findet sich in unserer Abhandlung kein Wort; vielmehr haben wir die Verbindung stets durch Bromiren von Quercetin dargestellt. Herzig's Irrthum ist daher wohl kaum durch die Lectüre unserer Originalabhandlung, möglicherweise aber durch einen zufälligen Satzfehler, die Verwechslung der Ueberschriften »Acetylbromquercetin« und »Tetrabromquercetin« in Beilstein's Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 1826, veranlasst. Herzig's an diese vermeintliche Darstellungs-

weise geknüpften Folgerungen werden hierdurch gleichfalls gegenstandslos.

2. Ebenso wenig habe ich bei meiner Wiederholung und theilweisen Berichtigung<sup>1)</sup> der früheren Arbeit von Hamburger und mir, wie Herzig, S. 1023, behauptet, eine neue Darstellungsweise des Tribromquercetins, sondern ausdrücklich angegeben, dass ich mich der früheren Darstellungsweise bedient hätte.

3. Für die Darstellung des Tetrabromquercitrins haben wir vorgeschrieben, 5 Theile Quercitrin mit 4 Theilen (4 Molekülen) Brom zusammenzubringen, wobei ein Bromüberschuss nicht schade. Das heisst doch wohl ein mässiger Ueberschuss über 4 Moleküle Brom und es erscheint nicht gerade besonders erstaunlich, dass Herzig bei einem anscheinend beliebigen Bromüberschuss zu einer auf die Bildung von Pentabromquercitrin hindeutenden Verbindung gelangt.

4. Nach Herzig's Angaben (S. 1032) soll es »gar keine Schwierigkeiten bieten, sich in den Besitz guten Quercitrins zu setzen«, vielmehr »das Präparat, welches von den meisten Firmen Deutschlands geliefert wird, im schlimmsten Fall nur einer sehr geringen Procedur bedürfen, um absolut rein zu sein«, ja (S. 1040) »die käuflichen Producte notorisch fast reines Quercitrin enthalten.« Da diese Angaben sich offenbar gegen meine gegentheiligen Bemerkungen richten, dass »von Trommsdorff, Merck, Schuchardt und Kahlbaum bezogenes Quercitrin sich mir, bis auf das recht reine Kahlbaum'sche, durchgehends als sehr unrein erwies, namentlich auch Quercetin enthielt«, so muss ich demgegenüber meine Behauptungen bezüglich des s. Z. in meine Hände gelangten käuflichen Quercitrins durchaus aufrecht erhalten, und sogar hinzufügen, dass einige der käuflichen Präparate nur zum geringeren Theil aus Quercitrin bestanden. Möglich wäre es dagegen wohl, dass die Fabriken, in Folge meiner ausführlichen Angaben über die Darstellung reinen Quercitrins, jetzt ein reineres Präparat lieferten.

5. Bezüglich desselben Punktes macht Herzig ferner noch folgende, viel auffälligere Bemerkung (S. 1034): »Unterdessen ist die neue Abhandlung von Liebermann erschienen, in welcher er, entgegen seiner früheren Ansicht, angiebt, dass er gar kein Quercitrin des Handels rein gefunden habe, bis auf das, welches ihm von Kahlbaum als recht reines Quercitrin geliefert wurde. Ich habe mir sofort dasselbe Präparat von Kahlbaum kommen lassen, und die Untersuchung ergab bei der Spaltung ohne jede Reinigung 63.33 pCt. Quercetin.«

Es ist nun durchaus unrichtig, dass ich meine Ansicht über die Unreinheit des käuflichen Quercitrins je geändert hätte. In der ersten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1680.

Abhandlung ist vielmehr nur mitgetheilt, dass wir, »um zur Beurtheilung der Ansicht von Hlasiwetz, dass in verschiedenen Quercitronrinden Quercitrine mit verschiedenen Zuckergehalt und verschiedenen Zuckerarten vorkommen, Anhaltspunkte zu gewinnen«, ausser 3 von uns selbst dargestellten Quercitrinen, von Trommsdorff und von Schuchardt bezogene, verwendeten. Dass uns die letzteren lediglich als rohes Ausgangsmaterial dienten, geht aus der unmittelbar anschliessenden Bemerkung hervor, dass wir dieselben »weiter gereinigt<sup>1)</sup>« haben.

Auch das später benutzte Kahlbaum'sche Quercitrin war nur ein relativ recht reines Material, das ich selbstverständlich erst durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser reinigte, und es ist mir unbegreiflich, wie Herzig darauf verfallen konnte, es für eine quantitative Spaltung als analysenrein zu benutzen. Zudem musste er wissen, dass ich dieses Quercitrin überhaupt gar nicht zur Spaltung in Quercetin und Isodulcit verwendet hatte.

6. Zur Prüfung auf reines Quercitrin und zur Gewinnung eines solchen hat aber Herzig gar nicht die von mir gegebene, wie ich glaube allein sichere, Vorschrift des Umkrystallisirens aus Wasser, wodurch man bei mehrfacher Wiederholung aus leidlichem Ausgangsmaterial bald ein reines Glykosid erhält, benutzt. Er wendet vielmehr auch zur Gewinnung des für die quantitative Spaltung bestimmten Quercitrins Krystallisationen aus 30—40procentigem Alkohol an, welche bei ursprünglicher Anwesenheit von Quercetin stets ein quercetinhaltiges Quercitrin liefern müssen. Dafür erscheint das Mehr von  $2\frac{1}{2}$  pCt. im Quercetingehalt, welches Herzig durchschnittlich gegen unsere früheren Resultate findet, nicht gerade auffallend, zumal Herzig auch noch ganz andere relative Verhältnisse von Glykosid, Wasser, Säure und Reaktionsdauer benutzt, von denen die Resultate der Spaltung von Glykosiden denn doch auch in gewissem Grade beeinflusst zu werden pflegen. — Ich will hiermit indessen gar nicht behaupten, dass Herzig's Zahlen nicht vielleicht richtiger sein könnten, als die von mir und Hamburger erhaltenen; nur scheint mir der Beweis dafür, dass sie es wirklich sind, bisher nicht erbracht. Wie ein Blick auf die Literatur dieser und ähnlicher natürlicher Substanzen zeigt und aus Gründen, die ich in der Abhandlung über die Gelbbeeren<sup>1)</sup> ausführlich entwickelt habe, haben die Resultate der einzelnen Beobachter oft in noch viel stärkerer Weise geschwankt, bis man durch neue theoretische Einblicke den Grund der Differenzen erkannte und beseitigen lernte.

7. Gleich ungenaue Angaben hat Hr. Herzig auch betreffs der Arbeit von Hörmann und mir über das Rhamnetin gemacht. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1179.

von uns für das Rhamnetin ermittelte Formel ist nicht, wie Herzig mehrfach angiebt,  $C_{12}H_8O_5$ , sondern  $C_{12}H_{10}O_5$ . Das Dibenzoyl- und Dipropionylrhamnetin haben wir nicht als gelbe Verbindungen beschrieben, wie Herzig anführt, indem er zugleich aus der gelben Farbe bezüglich der Constitution der Verbindungen weitere Schlussfolgerungen zieht; vielmehr wurden beide Verbindungen in den Annalen als »fast farblos«, in der Notiz in diesen Berichten die erstere als »fast farblos«, die letztere als »schwach gelblich« bezeichnet, so dass die Verbindungen wohl eher als farblos zu betrachten sein dürften.

8. Einen nächsten Zusammenhang zwischen Quercetin und Rhamnetin haben schon vor Hrn. Herzig nicht allein Hörmann und ich<sup>1)</sup>, sondern wohl auch die meisten früheren Beobachter vermuthet, und wegen der ungemeinen Aehnlichkeit dieser Verbindungen vermuthen müssen. Einen Beweis, dass beide Verbindungen in dem von Herzig angenommenen Anhydridverhältniss zu einander stehen, kann ich aber in dessen Versuchsergebnissen nicht finden.

#### 669. R. Kayser: Ueber das Lokao oder chinesische Grün.

(Eingegangen am 27. December.)

Als Lokao oder Lukaou kommt ein grüner Farbstoff im Handel vor, der in China angeblich aus den Riuden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Das Lokao wurde zuerst im Jahre 1848 von Daniel Koechlin-Schouch in einem von China nach Europa gelangten grünen Baumwollengewebe vorgefunden und später von Persoz in seinen allgemeinen Eigenschaften untersucht<sup>2)</sup>. Nach einer Reihe von Jahren ist dann das chinesische Grün der Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen, welche L. Cloëz und E. Guignet<sup>3)</sup> ausführten. Nach den Letztgenannten ist das chinesische Grün ein Farbenlack, der 26.2 pCt. Asche hinterlässt und durch Wasser nach und nach gelöst wird. Durch kohlen-saures Ammonium wird dem Lokao die färbende Substanz entzogen und bleibt dieselbe nach dem Verdampfen der Lösung in Verbindung mit Ammonium zurück. Der Farbstoff, den Cloëz und Guignet Lokain nannten, ist nach ihnen

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

<sup>2)</sup> M. P. Schützenberger, die Farbstoffe 1870, Bd. II, p. 469 ff.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 388, 389.