

362. Jakob Schmid: Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes (*Rhus cotinus* L.) ist schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Trotzdem kennt man diesen nicht unwichtigen Farbstoff nur sehr wenig, ja es ist nicht einmal mit Bestimmtheit festgestellt, ob derselbe mit dem Quercetin identisch sei. Chevreul war der Erste, welcher aus dem Fisetholz einen gelben Farbstoff isolirte (*Leçons de Chimie appliquées à la teinture* A. II, p. 150). Er nannte denselben Fustine und unterschied daneben einen rothen und einen braunen Farbstoff und eine gerbstoffhaltige Substanz. Zu Anfang der vierziger Jahre publicirte dann Preisser bei Anlass seiner Untersuchungen über die Pflanzenfarbstoffe auch einige kurze Notizen über den Fisetholzfarbstoff, ohne aber näher auf dessen Zusammensetzung einzugehen (*Journ. de Pharm. et de chim.* 3 serie; im Auszug *Journ. für prakt. Chemie* Bd. 32, 161). Erst die Abhandlung von Prof. Bolley (Schweiz. *Polyt. Zeitschrift* (1864) Bd. 9, 22) hat etwas mehr Licht über die Natur dieses Farbstoffes verbreitet, indem er denselben wegen seines analogen Verhaltens gegen chemische Reagenzien mit dem sehr nahe verwandten Farbstoff, dem Quercetin, in Beziehung brachte. Bolley glaubte sogar, gestützt auf eine einzige Analyse, diese beiden Farbstoffe identificiren zu müssen, indem er bei der Elementaranalyse der bei 110° anhaltend getrockneten Substanz C = 60.32 pCt. und H = 3.99 pCt. erhielt, während Stein als Mittel von 5 Analysen für das Quercetin fand: C = 59.66 pCt. und H = 3.94 pCt. So viel nun aus dieser Abhandlung ersichtlich, hatte Bolley kein absolut reines Fisetin in Händen gehabt, und die Abweichungen, die sein Fisetin von den Reactionen des Quercetins zeigte, welche er Spuren eines rothen Farbstoffes zuschrieb, beweisen zur Genüge, dass sein Material noch mit gerbstoffhaltigen Producten verunreinigt war. Hieraus erklärt sich die für das Fisetin zu niedrig gefundene Procentzahl des Kohlenstoffes. Die irrige Ansicht, als sei das Fisetin mit Quercetin identisch, wurde dann bis zum Jahre 1872 festgehalten, bis Hr. J. Koch, Assistent bei Prof. Kopp in Zürich, nach einer vorläufigen Mittheilung (*Diese Berichte* XV, 285) Analysenresultate erhielt, die garricht auf Quercetin stimmten und ihn veranlassten, das Fisetin als Aldehyd der Quercetinsäure aufzufassen. Auch später ist wohl — wie ich durch Privatmittheilung in Erfahrung gebracht habe — über den Farbstoff des Fisetholzes gearbeitet worden, bis jetzt ist aber meines Wissens noch nichts von diesen Untersuchungen in Journalen veröffentlicht worden.

Alle bisherigen Untersuchungen erwiesen sich als vollständig ungenügend, um mit Bestimmtheit die Beziehung des Fisetins zum Quercetin entscheiden zu können, wesshalb ich auf die Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. G. Lunge in seinem Laboratorium eine neue Untersuchung über den Farbstoff des Fisetholzes ausführte.

Die folgende Untersuchung hat nun ergeben, dass das Fisetin nicht identisch ist mit Quercetin, dass entgegen der früheren Ansicht im Fisetholz neben dem gelben Farbstoff weder ein rother, noch ein brauner Farbstoff enthalten ist; dass vielmehr die Reactionen, aus denen man auf das Vorhandensein eines rothen und braunen Farbstoffes schloss, von einer Gerbsäure, wahrscheinlich Sumachgerbsäure, herühren. Es findet sich nämlich der gelbe Farbstoff — das Fisetin — in Form seines Glycosides an Gerbsäure gebunden vor, die durch Säuren und Alkalien ausserordentlich leicht abgespalten wird, und durch ihre bekannte Veränderlichkeit an der Luft bald braune Oxydationsproducte liefert, welche sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelrothbrauner Färbung lösen, kurz alle die Erscheinungen bedingen, die man der Anwesenheit eines rothen Farbstoffes zuschrieb.

Gerade die Anwesenheit der Gerbsäure und der braunen Oxydationsproducte, welche dem Farbstoff so ausserordentlich fest anhaften und die Reindarstellung desselben so sehr erschweren, mögen Grund davon gewesen sein, wesshalb einige Chemiker, die sich früher mit der Untersuchung des Fisetholzfarbstoffes beschäftigt haben, dieselbe ohne Erfolg aufgegeben haben.

Ueber das Vorkommen des Fisetins im Fisetholz.

Zur Untersuchung des Fisetins ging ich nicht direct vom Fisetholz aus, sondern benutzte, wie weiter unten ausgeführt, ein Extract des Farbholzes, das sogen. Cotinin. Als sich nun im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass das Fisetin nicht identisch ist mit Quercetin, so erschien es von Interesse, auch sein Vorkommen im pflanzlichen Körper näher zu studiren, und ich erlaube mir nun diesen Theil der Untersuchung, trotzdem er zuletzt ausgeführt wurde, an den Anfang zu stellen.

Nach dem analogen Verhalten des Quercetins und des Fisetins hatte man grosse Berechtigung zu vermuthen, dass auch das letztere in Form eines Glycosides in der Pflanze vorkommen würde. Diese Vermuthung hat sich nun insofern als richtig herausgestellt, als das Fisetin wirklich in Form eines Glycosides im Farbholz vorhanden ist, aber nicht wie das Glycosid des Quercetins — das Quercitrin — als primäres Product, sondern in Form einer Gerbsäureverbindung, welche erst als Spaltungsproduct ein Glycosid liefert.

Aehnliche Verhältnisse sind zwar schon beobachtet worden; so führt Rigaud (Ann. Chem. Pharm. (1854) 90, 285) an, dass das Quercitrin der Quercitronrinde an die sogen. Quercitronsäure gebunden vorkomme. ferner erwähnt Loewe in einer Abhandlung über die Sumachgerbsäure (aus sicilianischem Sumach), dass dieselbe stets begleitet sei von geringen Mengen eines gelben Farbstoffes; aber soviel mir bekannt, ist bis jetzt keine Verbindung eines Glycosides mit Gerbsäure in so gut krystallisirtem und charakterisirtem Zustande isolirt worden. Ich möchte Verbindungen dieser Art als »Tannide« bezeichnen. Bekanntlich bilden die Blätter von *Rhus cotinus* ein ausgiebiges Material zur Darstellung des Sumaches, das Holz aber zur Darstellung des gelben Farbstoffes, und es kann daher nicht auffallen, dass in den Blättern sowohl vom Farbstoff, als im Stamme Sumachgerbsäure enthalten ist. Jener gelbe Farbstoff, welcher den Sumach begleitet, ist aber nicht, wie Loewe angiebt, Quercetin, sondern wie aus besagtem Grunde hervorgeht, Fisetin.

Glycosidgerbsäure des Fisetins oder Fustin-Tannid.

10 kg geraspelttes albaneser Fiset Holz, das mir die Firma Nowak und Benda in Böhmen zur Verfügung gestellt hatte, wurden während 8 Stunden mit Wasser ausgekocht. Die gelbgefärbte Lauge zog ich dann ab und fällte die Verunreinigungen, nach Zusatz von Essigsäure, durch Hinzufügen von nicht zu viel Bleizuckerlösung aus. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde nun auf dem Dampfbade eingeeengt und mit Kochsalz gesättigt, wodurch die Hauptmenge der beigemengten Gerbsäure in Form dunkler Flocken abgeschieden wurde. Das Filtrat schüttelte ich mit Essigäther aus, und dieser Auszug hinterliess, auf flachen Uhrgläsern verdunstet, eine schöne Krystallisation.

Die Krystalle waren aber noch mit geringen Mengen einer gelben, klebrigen Substanz verunreinigt und wurden deshalb wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Kochsalz gesättigt, mit Aether oder Essigäther ausgezogen und der ätherische Auszug zur Krystallisation gestellt. Die Krystalle, auf porösen Thonplatten gesammelt oder mit wenig Eisessig angerührt, vor der Pumpe abgesaugt und wiederholt mit wenig Aether abgespült, lieferten den Körper in anscheinend reinem Zustande.

Leider zeigten die Producte verschiedener Darstellung bei der Analyse oft erhebliche Abweichungen. Von vielen Analysen, die ich ausführte, will ich folgende erwähnen:

	I.	II.
C	53.07	53.90 pCt.
H	4.08	4.38 »

Dabei kann ich nicht verhehlen, dass ein Product sogar nur 50.68 pCt. Kohlenstoff und 3.47 pCt. Wasserstoff lieferte. Auf Grund dieser analytischen Daten eine Formel aufzustellen für eine so hochmolekulare Substanz, schien mir zu gewagt, umso mehr, da die Formel der Sumachgerbsäure noch nicht sicher bekannt ist und daher keine weitere Controle möglich gewesen wäre.

Das Tannid krystallisirt aus Essigäther in langen, gelblich weissen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird der wässrigen Lösung durch Aether und Essigäther leicht entzogen. Die wässrige Lösung giebt mit Ammoniak eine braune, mit Kali eine braunrothe Färbung. Auf Zusatz von Bleizucker entsteht eine weisse und auf Zusatz von Zinnchlorür eine weisse, bald in Gelb übergehende Fällung. Diese Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure auf. Salpetersaures Silberoxyd und Fehling'sche Lösung werden in der Hitze reducirt. Ueber 200° erhitzt zersetzt sich dieser Körper. Wird derselbe auf Uhrgläsern in wenig heissem Eisessig gelöst und nach Zusatz von Wasser sich selbst überlassen, so scheiden sich bald weisse, krystallinische Flocken des Glycosides aus, während die Mutterlauge braunrothe Färbung annimmt und die Reactionen der Sumachgerbsäure zeigt. Mit Alkalien und Mineralsäuren erwärmt zersetzt sich das Tannid ebenfalls und liefert neben braunen Zersetzungsproducten direct Fisetin, hierbei tritt ein eigenthümlicher, theeartiger (an Sumach erinnernder) Geruch auf.

Ein quantitativer Spaltungsversuch in Gerbsäure und das Glycosid und Zurückwiegen des letzteren wollte, wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Glycosides in Wasser, nicht gelingen.

Glycosid des Fisetins oder Fustin.

Ich möchte für das Glycosid den Namen »Fustin«, abgeleitet von Fustik vorschlagen, der auch hin und wieder für Fisetin gebraucht wurde. Das Fustin bildet sich, wie schon erwähnt, wenn das »Fustin-Tannid« mit Essigsäure erwärmt, nach Zusatz von etwas Wasser auf flachen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen gelassen wird. Die sich abscheidende weisse Masse wird vor der Pumpe abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und drei bis vier mal aus heissem Wasser auskrystallisirt. Es stellt gelblich weisse, feine, silberglänzende Nadelchen dar, welche, auf 200° erhitzt, anfangen sich schwach zu bräunen und bei 218—219° unter Zersetzung schmelzen. Es ist reichlich löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadelchen aus, die leicht löslich sind in Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig löslich in Aether. Das Glycosid giebt mit Bleizucker eine gelbe und mit Kupferacetat eine bräunlich gelbe Fällung. Zinnchlorür erzeugt ebenfalls einen gelben Niederschlag. Diese Fällungen lösen sich alle leicht in Essigsäure auf.

Mit Alkalien bräunt sich die wässrige Lösung des Glycosids, mit Ammoniak erst bei längerem Stehen. Eisenchlorid giebt eine schöne, grüne Färbung, die auf Zusatz sehr verdünnter Sodalösung über blauviolett in roth übergeht.

Es reducirt alkalische Kupferlösung und Silberlösung erst in der Hitze. Die Elementaranalyse des Glycosids zweier verschiedener Darstellungen hat folgendes Resultat ergeben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für
			$C_{23}H_{12}O_5 \begin{matrix} \equiv \\ \text{>} \\ \equiv \end{matrix} C_6H_{11}O_6$
			$C_{23}H_{12}O_5 \begin{matrix} \equiv \\ \text{>} \\ \equiv \end{matrix} C_6H_{11}O_6$
C	62.70	62.77	62.70 pCt.
H	4.35	4.54	4.14 »

Um Aufschluss über die Natur der vorliegenden Verbindung zu erlangen, versuchte ich dieselbe zu spalten und die Spaltungsproducte zu bestimmen. Wird nämlich eine heissgesättigte wässrige Lösung des Glycosides mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so scheiden sich nach und nach aus der klaren Lösung reichliche Mengen gelber Nadeln ab, die nichts anderes sind als Fisetin. Die Zersetzung geht nur sehr langsam von Statten, selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war sie noch nicht vollständig, indem die Lösung trotz längerem Stehen stark gelb gefärbt blieb. Das abgeschiedene Fisetin wurde getrocknet und zurückgewogen, aber die gefundenen Zahlen blieben aus obigem Grunde einige Procente hinter den berechneten zurück. Aus demselben Grunde konnte der in Lösung gegangene Zucker nicht durch Titration mit Fehling'scher Lösung bestimmt werden, da ja, wie bereits erwähnt, auch der Farbstoff auf dieselbe einwirkt.

Wegen den geringen Mengen des Glycosides, die mir zur Verfügung standen, konnten bis jetzt weitere Spaltungsversuche, ebenso die Darstellung und Analyse des zweiten Spaltungsproductes — des Zuckers — nicht ausgeführt werden. Die grosse Aehnlichkeit des Fisetins mit dem Quercetin einerseits und die des Fustins mit dem Quercitrin andererseits, ebenso die Analyse des Glycosides lassen vermuthen, dass der Zucker beim Fustin wie beim Quercitrin Isodulcit sei. Bis jetzt wurden bei der Spaltung nur geringe Mengen eines süsslichen Syrups erhalten, woraus ich auf die glycosidartige Natur des Fustins schloss. Weitere Untersuchung wird vorbehalten.

Das durch Spaltung aus dem Glycosid erhaltene Fisetin wurde unkrySTALLISIRT und analysirt. Es stimmt in der Zusammensetzung sowohl als in seinen Reactionen mit dem aus dem Extract dargestellten überein. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Mittel für Fisetin aus Cotinin
C	63.57	63.36 pCt.
H	3.96	3.67 »

Darstellung des Fisetins, $C_{23}H_{10}O_3(OH)_6$.

Als Ausgangsmaterial zur Reindarstellung des eigentlichen Farbstoffes benutzte ich, wie bereits am Eingange erwähnt, das sog. Cotinin, ein Extract des Fisetholzes, das von Nowak und Benda von Prag in den Handel gebracht wird. Dieses Extract wird durch Ausziehen des geraspelten Fisetholzes mit ganz verdünnter Sodalösung erhalten (D. R.-P., Chem. Ind. 1878, 369.) Die Farbbrühe wird auf 1.0411 spec. Gewicht eingedampft und erkalten gelassen, wobei sich die anfangs klare Lösung trübt und reichlich Farbstoff niederschlägt, der dann abfiltrirt, getrocknet und als braungrünes Pulver in den Handel gebracht wird.

Dieses Product wurde während 6 Stunden mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugefügt war, ausgekocht, die dunkelbraune Lösung filtrirt, und nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt war, durch sehr vorsichtiges Hinzufügen von alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen ausgefällt. Da der Bleilack des reinen Farbstoffes in Essigsäure leicht, die Bleiverbindungen der Verunreinigungen aber schwerlöslich sind, so können die letzteren durch successiven Zusatz von Bleiacetat und Eisessig leicht abgeschieden werden, ohne dass man erhebliche Verluste an Fisetin zu befürchten hat. Man zieht von Zeit zu Zeit Proben und hört mit dem Zusatz von Bleizucker auf, sobald ein weiterer Zusatz desselben einen reinen, hochorangerother Niederschlag erzeugt. Nach längerem Stehen wurde der schmutziggelbe Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases um ca. $\frac{1}{2}$ Volumen eingengt. Die heisse, alkoholische Lösung wurde hierauf mit dem doppelten Raumtheil siedenden Wassers versetzt und eine Stunde sich selbst überlassen. Aus der noch heissen, rothbraun gefärbten Flüssigkeit schied sich nun der Farbstoff in gelben Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, den Farbstoff in einem schon ziemlich reinen Zustande lieferten. Beim vollständigen Erkalten der braunen Mutterlauge schied sich noch wenig stark mit Gerbsäure verunreinigter Farbstoff ab, währenddem ein anderer Theil des Farbstoffes und die Hauptmenge der Gerbsäure gelöst ins Filtrat übergingen.

Der bei 100° getrocknete gelbe Niederschlag von rohem Fisetin wurde zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, mit demselben Volumen siedenden Wassers versetzt und zur Abscheidung des Farbstoffes 24 Stunden stehen gelassen. Der krystallinische Absatz wurde nun abfiltrirt, wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und diese Reinigungsmethode noch 3—4 mal wiederholt, bis die Mutterlauge nunmehr statt einer bräunlichen eine rein gelbe Farbe zeigte. In den

meisten Fällen wird diese Art der Reinigung zu einem reinen Producte führen; ist dies jedoch nicht der Fall, so wird dies sicher erreicht durch ein zweites Behandeln mit Bleizucker. Es möge hier noch bemerkt werden, dass man beim Fällen des Farbstoffes aus der alkoholischen Lösung nicht zu viel, und nur heisses Wasser verwenden soll, damit die Abscheidung allmählich und daher in grösseren Krystallindividuen vor sich gehe, da andernfalls der Farbstoff in so fein vertheiltem Zustande ausfällt, dass er wie Schwefelmilch durch die Poren des Filters dringt und sich nur schlecht filtrirt.

Das so gereinigte gelblichweisse Product wurde nun in heissem, 70procentigem Alkohol gelöst und durch sehr langsames Verdunsten der Lösung in kleinen, feinen Nadelchen erhalten.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I und II waren aus Alkohol umkrystallirt und bei 130° bis zu constantem Gewicht getrocknet. III und IV wurden aus Essigsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet. V und VI sind durch Spaltung des Acetylfisetins mit Schwefelsäure — bei Gelegenheit der directen Bestimmung der Acetylgruppen — zurückgewonnen worden. V wurde direct analysirt, VI nach 2maligem Umkrystallisiren aus Alkohol.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	63.45	63.23	63.25	63.34	63.42	63.49 pCt.
H	3.39	3.62	3.78	3.79	3.69	3.77 »

Aus diesen analytischen Resultaten und denjenigen verschiedener Derivate berechnete ich die Formel des Fisetins zu $C_{23}H_{16}O_9$.

	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_9$	
C_{23}	276	63.30 pCt.
H_{16}	16	3.67 »
O_9	144	33.03 »
	436	100.00 pCt.

Die Bestimmung des Krystallwassers des aus Essigsäure krystallisirten Productes gab folgendes Resultat:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{23}H_{16}O_9 + 6H_2O$
20.36	19.98	19.85 pCt.

Eigenschaften des Fisetins.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, citronengelben Nadelchen, aus Essigsäure in sattgelben Krystallprismen mit 6 Molekülen Krystallwasser. Da sich der Farbstoff nur sehr langsam in heisser Essigsäure auflöst, so geht man am besten vom reinen

Fisetinbleilack aus, um schnell und bequem grössere Mengen krystallisirten Fisetins darzustellen. Derselbe wird leicht von wenig starker Essigsäure in der Wärme gelöst, und nach kurzem Stehen scheidet sich ein grosser Theil des Fisetins in Form von Krystallnadeln ab.

Das Fisetin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in heissem Wasser, löst sich dagegen leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform. Die alkoholische Lösung, mit Wasser gefällt, zeigt einen schwach bitteren Geschmack. Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser durch anhaltendes Trocknen bei 110° , fangen weiter erhitzt bei 270° an sich zu bräunen und schmelzen noch nicht bei 360° . Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt das Fisetin unter Zersetzung, bläht sich stark auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Es sublimirt in mikroskopisch feinen Nadelchen unter theilweiser Verkohlung.

Die alkoholische Lösung des Fisetins giebt mit Bleizucker eine hoch orangerothe, in Essigsäure leicht lösliche Fällung, Zinnchlorür einen orange gelben Niederschlag und essigsäures Kupfer eine braune, in Essigsäure leicht lösliche Fällung. Eisenchlorid giebt schwarzgrüne Färbung, mit wenig Ammoniak entsteht ein schwarzer Niederschlag, der auf weiteren Zusatz mit rother Farbe in Lösung geht.

Concentrirte Säuren, sowie Ammoniak, ertheilen der nur schwach gelb gefärbten, alkoholischen Lösung eine sattgelbe Färbung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Fisetin zu Pikrinsäure und Oxalsäure. Von rauchender ca. 10proc. Schwefelsäure wird das Fisetin leicht aufgelöst unter Bildung einer schwerlöslichen Sulfosäure. Ebenso schwerlöslich ist das Kalk-, Baryt- und Bleisalz.

Fehling'sche Lösung wird in der Wärme unter Abscheidung von Kupferoxydul, Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt.

Aetzkali, sehr vorsichtig zu der alkoholischen Lösung von Fisetin hinzugefügt, erzeugt anfangs dunkel braunrothe Färbung; zugleich zeigt die Lösung eine stark dunkelgrüne Fluorescenz; bald wird die Flüssigkeit heller, die Fluorescenz verschwindet und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der durch weiteren Zusatz von Kali mit rothlichbrauner Farbe in Lösung geht. In verdünnter, alkoholischer Lösung und auf Zusatz kohlenaurer Alkalien hält sich die Fluorescenz längere Zeit, währenddem sie bei Anwendung von Aetzkalken schnell verschwindet.

Das Absorptionsspectrum ist, wie bei den meisten gelben Farbstoffen, wenig charakteristisch.

Alle diese Reactionen wurden mit absolut reinem, aus dem Acetylproduct regenerirtem Fisetin ausgeführt. So ähnlich sie auch denen

des Quercetins sind, so lässt uns doch die procentische Zusammensetzung keinen Augenblick im Zweifel, dass hier ein von dem Quercetin verschiedener Körper vorliegt. Liebermann und Hamburger (diese Berichte XII, 1178) haben im Quercetin durchschnittlich gefunden:

$$C = 59.74 \text{ und } H = 3.55 \text{ pCt.}$$

und demselben, gestützt darauf und auf die quantitativen Spaltungsversuche des Quercitrins, die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ gegeben. Als Mittel von 6 Analysen fand ich für das Fisetin 63.36 pCt. Kohlenstoff und 3.67 pCt. Wasserstoff und berechnete die Formel zu $C_{23}H_{16}O_9$.

Wie man sieht, unterscheidet sich die Formel des Fisetins von der des Quercetins durch einen Mindergehalt an CO_2 , und es läge daher sehr nahe, das Quercetin als eine Carbonsäure des Fisetins aufzufassen, wenn sich nicht die Basicität des Fisetins und des Quercetins als gleichwerthig herausgestellt hätte und die Existenz eines Octacetylquercetins gegenüber dem Hexaacetylfisetin dafür sprechen würde, dass das Quercetin ein Dioxyderivat des Fisetins sei. Ich würde dies in der That für höchst wahrscheinlich halten, wenn nicht die für das Fisetin gefundenen Analysenzahlen, ebenso die der Derivate, mit Ausnahme des Acetylproductes, durchweg einen so niedrigen Kohlenstoffgehalt aufwiesen, dass ich die Formel $C_{24}H_{10}O_9$ für das Fisetin unmöglich annehmen konnte. Für die Annahme, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei, würde ferner auch der Umstand sprechen, dass, wie Herzig gefunden hat (Monatsh. f. Chem. 5, 72), das Hexaäthylquercetin noch 2 Acetylgruppen aufzunehmen vermag, was beim Hexaäthylfisetin nicht der Fall ist.

Hexaacetylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_3O)_6$.

Dasselbe wurde dargestellt, um daraus den Farbstoff durch Regeneration in absolut reinem Zustande zurück zu gewinnen, vor allem aber, um die Function der 9 Sauerstoffatome im Fisetinmolekül kennen zu lernen.

Zu seiner Darstellung wurde 1 Theil Fisetin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das noch flüssige Reactionsproduct wurde in das dreifache Volumen siedenden Wassers gegossen und nach dem Erkalten das abgeschiedene Acetylproduct auf einem Filter gesammelt, wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es feine, weisse Nadelchen dar, die einen constanten Schmelzpunkt von 200—201° zeigen. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter

in Benzol und Essigäther und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Es löst sich dagegen leicht in Chloroform.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_3O)_6$
C ₃₅	61.43	61.55	61.05 pCt.
H ₂₈	4.19	4.25	4.07 »

Da aus der Elementaranalyse die Zahl der Acetylgruppen nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden war, indem die durch eine Acetylgruppe bedingte Aenderung im Kohlenstoffgehalt nur 0.25 pCt., im Wasserstoffgehalt nur 0.05 pCt. beträgt, Unterschiede, die sich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen bewegen, so musste zu deren Feststellung nach einer directen Bestimmungsmethode umgesehen werden. Ich versuchte dies auf verschiedene Weise zu erreichen, gelangte jedoch nur nach einem Verfahren zu einem befriedigenden Resultat.

Directe Bestimmung der Acetylgruppen.

1. Versuch. Die Verseifung wurde mit verdünntem Alkali vorgenommen. Circa 0.5 g Substanz wurden in einem Kölbchen aus böhmischem Glase 10 Minuten lang mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ normalem Kali gekocht, bis sich alles Acetylproduct unter Verseifung gelöst hatte; alsdann säuerte ich zur Abscheidung des Fisetins die Lösung durch Zusatz von 100 ccm $\frac{1}{5}$ normaler Salzsäure an. Das Filtrat vom Fisetin wurde nun, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{5}$ normalem Alkali zurücktitrirt. Aus den verbrauchten ccm der $\frac{1}{5}$ normalen Alkalilösung hoffte ich nun, die von den Acetylgruppen herführende Essigsäure berechnen zu können. Das Resultat war aber kein erfreuliches, indem das Kali bei der Verseifung den Farbstoff theilweise veränderte, sodass er sich aus der Lösung auch nach längerem Stehen nur unvollständig abschied und beim Zurücktitriren des Filtrates mit Kali durch den Uebergang der gelben Farbe in braun den Endpunkt der Titration sehr unsicher machte.

2. Versuch. Ein besseres Resultat lieferte die Verseifung des Acetylproductes mit starker Schwefelsäure und Zurückwägen des Fisetins, wie sie Liebermann¹⁾ beim Acetylquercetin in Anwendung gebracht hat.

1 g Substanz wurde in einem kleinen Kölbchen, dessen doppelt durchbohrter Kork einerseits mit einer Barytwasser enthaltenden Peligot'schen Röhre, andererseits mit einem Scheidetrichter versehen war, aus welchem 10 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewichte

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1680.

1.55 zugegeben wurden, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit fügte ich die 10 fache Menge Wasser hinzu, und erhitzte 2—3 Stunden weiter. Nach 12 stündigem Stehen wurde das abgeschiedene Fisetin durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filterchen filtrirt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Abscheidung des Farbstoffes war eine sehr vollkommene, und das Filtrat zeigte kaum eine Spur von Gelbfärbung.

I. 1.1052 g des bei 110° getrockneten Acetylproductes lieferten 0,6930 g bei 110° getrocknetes Fisetin.

II. 1.4416 g Acetylfisetin ergaben 0.9053 g bei 110° getrocknetes Fisetin, oder in Procenten

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{23}H_{10}O_9$ (C_2H_3O) ₆
62.73	62.79	63.37 pCt.

Diese Uebereinstimmung lässt uns keinen Augenblick im Zweifel, dass hier ein Hexaacetylproduct vorliegt, indem ein Pentacetylderivat 67.49 pCt. und ein Heptaacetylderivat 59.72 pCt. Fisetin verlangen würde.

Zur Controle versuchte ich nun noch im Filtrate vom Fisetin die Essigsäure direct zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit aus der Peligot'schen Röhre, die zur Aufnahme etwa entweichender Essigsäuredämpfe diente, mit dem Filtrat vereinigt und die Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure unter Zuhülfenahme von Phenolphaleïn mit reinem Barythydrat genau neutralisirt. Im Filtrate vom Baryumsulfat musste nun alle Essigsäure des Acetylfisetins als Baryumacetat vorhanden sein, in welchem jetzt das Baryum nach gewohnter Methode als Baryumsulfat bestimmt wurde. Wegen der schwierigen Auswaschbarkeit des Baryumsulfates fielen die Resultate um $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. zu niedrig aus; immerhin deuten auch sie unzweifelhaft auf ein Hexaacetylproduct.

Durch die Existenz eines Hexaacetylderivates wird bewiesen, dass im Fisetinmolekül mindestens 6 Hydroxylgruppen vorhanden sind, und da durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid meist eine Acetylirung sämtlicher Hydroxyle erreicht wird, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Fisetin im Molekül 6 Hydroxylgruppen und nicht mehr enthält. Was den 3 übrigen Sauerstoffatomen im Fisetinmolekül für eine Function zukommt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Ein Carbonylsauerstoff in Form einer Aldehyd- oder Ketongruppe scheint nicht vorhanden zu sein, indem es weder durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin, noch durch die des Chlorhydrates gelingen wollte, ein stickstoffhaltiges Product zu erhalten. Ebenso lieferte ein

Versuch, das Fisetin mit Hülfe von Alkohol und Salzsäuregas zu esterificiren, ein negatives Resultat, was für das Nichtvorhandensein einer Carboxylgruppe sprechen würde.

Hexabenzoylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9 (C_6H_5CO)_6$.

Dieser Körper wurde erhalten durch 6 stündiges Erhitzen von 1 Theil Fisetin mit 7 Theilen Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 170° . Zur Entfernung der Benzoësäure und des überschüssigen Anhydrids wurde das Reactionsproduct wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, der resultirende Fisetinester in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol rein erhalten.

Das Hexabenzoylfisetin stellt weisse, feine, verfilzte Krystallnadelchen dar, die den Schmelzpunkt von $184-185^\circ$ zeigen. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Essigäther und sehr leicht löslich in Chloroform. Es lässt sich durch concentrirte Mineralsäuren und sehr leicht durch verdünnte Alkalien unter Rückbildung des Farbstoffes verseifen.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{10}O_9 (C_6H_5CO)_6$
C	73.39	73.58 pCt.
H	3.80	3.77 „

Durch mehrstündiges Erhitzen des Farbstoffes mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade und Reinigung des Productes erhielt ich einen dem oben beschriebenen sehr ähnlichen Körper, der aber den Schmelzpunkt von $194-195^\circ$ zeigte und wahrscheinlich — worauf der höhere Schmelzpunkt hinweist — ein weniger hoch benzoylirtes Product darstellt.

Aethyläther des Fisetins, $C_{23}H_{10}O_9 (C_2H_5)_6$.

Das Hexaaethylfisetin bildet sich nach der gewöhnlichen Aetherificirungsmethode, nämlich durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Fisetin.

Eine concentrirte heisse Lösung von Fisetin in absolutem Aethylalkohol wurde mit 10 Molekülen alkoholischem Kali und einem Ueberschuss von Jodäthyl während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit verjagte ich den grössten Theil des Alkohols, versetzte den Rückstand mit Wasser und behandelte die ausgeschiedenen Flocken zur Entfernung des Jodkaliums auf dem Filter mit Wasser. Der Rückstand wurde alsdann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Nach längerem Stehen der alkoholischen

Lösung schieden sich lange, gelbe, strahlig gruppirte Nadeln aus, die nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen constanten Schmelzpunkt von $106-107^{\circ}$ und einen Erstarrungspunkt von 92° zeigten. Neben diesem schön krystallisirten Körper bilden sich aber noch erhebliche Mengen einer gelben, harzigen Substanz, die einen eigenthümlichen Geruch besitzt und die Krystallisation sehr erschwert.

Der Aether bildet lange, blassgelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. auflösen. Die Lösungen zeigen nicht mehr die üblichen Reactionen des Fisetins. Der Aether ist unlöslich in Alkalien. Für sich erhitzt, destillirt er unter theilweiser Zersetzung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

		Gefunden		Berechnet
		I.	II.	für $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_5)_6$
C_{35}	420	69.42	69.55	69.54 pCt.
H_{40}	40	6.66	6.68	6.62 „
O_9	144	—	—	— „
	<hr/> 604			

Hexamethylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9(CH_3)_6$.

Der Hexamethyläther des Fisetins wurde auf ganz analoge Weise wie das Aethylderivat dargestellt, durch Erhitzen von einer methylalkoholischen Lösung von Fisetin mit 10 Molekülen Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler. Auch hierbei bildet sich neben dem Aether eine schmierige Substanz, deren Anwesenheit um so unangenehmer hervortrat, als schon geringe Mengen derselben genügten, um die Krystallisation des Methyläthers vollständig aufzuheben. Die Reinigung gelang jedoch leicht, indem ich die Masse mit Ligroin extrahirte, worin sich der Aether fast völlig frei von der Schmiere löste.

Aus der alkoholischen Lösung schied sich nun der Aether zunächst in kugeligen Aggregaten, nach wiederholtem Umkrystallisiren in blassgelben Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von $152-153^{\circ}$ zeigten. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des Aethyläthers überein.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

		Gefunden		Berechnet
				für $C_{23}H_{10}O_9(CH_3)_6$
C_{29}	348	66.82		66.92 pCt.
H_{28}	28	5.39		5.36 „
O_9	144	—		— „
	<hr/> 520			

Salze des Fisetins.

Um die Basicität des Fisetins kennen zu lernen, wurde das Natriumsalz analysirt. Auf die Analyse der Metallalcke verzichtete ich, weil dieselben keine constante Zusammensetzung besitzen. Wird z. B. die Bleiverbindung mit Wasser gewaschen, so fließt das Waschwasser stets gelb ab, ebenso geht beim Trocknen dieser orangerothe Niederschlag in eine missfarbige Masse über.

Fisetinnatrium, $C_{23}H_{14}O_9Na_2$.

Wird Fisetin in einer bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gesättigten Sodalösung in der Wärme aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz in Form sehr schöner, gelber, glänzender Krystallnadeln aus. Man verwendet hierzu am besten feuchtes (durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenes) Fisetin, da sich dasselbe in der Soda schnell unter Gasentwicklung auflöst, was hier von Wichtigkeit ist. Bei längerem Erhitzen des Fisetins mit Sodalösung tritt nämlich eine solche Veränderung ein, dass die erkaltende Lösung, statt eines krystallisirten Salzes, eine dicke Gallerte abscheidet. Die Fisetinnatriumkrystalle wurden vor der Pumpe schnell abgesaugt, 4 Mal mit wenig Wasser gewaschen, und dann durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Salz ist sehr zersetzlich, und färbt sich beim Trocknen schwarzgrün. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft ist dieser Körper sehr schwer frei von anhaftender Soda zu bekommen. Von mehreren Analysen, die von diesem Salze ausgeführt worden sind, stimmten alle mehr oder weniger auf eine Dinatriumverbindung.

2 Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{14}O_9Na_2$
	I.	II.	
Na	9.29	9.81	9.58 pCt.

Ganz auf dieselbe Weise bildet sich das Kaliumfisetin, wenn man in einer concentrirten Pottaschelösung Fisetin in der Wärme löst. Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz in Form gelber Nadeln aus. Das Kaliumfisetin ist noch zersetzlicher und löslicher wie das Natriumsalz.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Fisetin.

Ich versuchte zunächst das Fisetin durch weniger tiefgreifende Reactionen zu spalten, als sie die Kalischmelze bei ähnlichen Substanzen bewirkt, indem ich verdünnte Lösungen von Aetzkali, Pottasche und Aetzbaryt unter Druck bei ca. 150° einwirken liess. Das Resultat

war aber kein befriedigendes, indem sich unter diesen Umständen bereits ein Theil der Substanz tiefgreifend zersetzte, währenddem ein anderer Theil unverändert zurückblieb. Es blieb daher nichts anderes übrig als die Kalischmelze auszuführen.

Zu diesem Zweck wurden 30 g Fisetin in eine siedende Lösung von 90 g Aetzkali in 100 ccm Wasser eingetragen, die Lösung in einer Silberschale eingedampft und die schäumende, dunkelrothe Lösung während 20 Minuten geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Säure nicht mehr flockig gefällt wurde. Alsbald wurde die Schmelze mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether, dem ca. $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess einen braunen Rückstand, der alsbald krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der weisse Niederschlag abfiltrirt.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten einen röthlichen Syrup von Phloroglucin, zu dessen Nachweisung ich mich mit einigen qualitativen Reactionen und der Schmelzpunktbestimmung begnügte. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt zwischen $205-206^{\circ}$ und stimmt auf Phloroglucin.

Zur Gewinnung der Protocatechusäure habe ich den Bleiniederschlag in heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliess beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Protocatechusäure, welche, durch wiederholte Krystallisation und mit Hilfe von Thierkohle gereinigt, in Form weisser Krystallnadeln erhalten wurde, mit dem Schmelzpunkt von $199-200^{\circ}$. Protocatechusäure bildet sich bei der Kalischmelze in reichlicher Menge, während die Ausbeute an Phloroglucin eine verhältnissmässig geringe ist.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C ₇	54.79	54.54 pCt.
H ₆	3.97	3.90 „

Schliesslich möchte ich noch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Fisetin erwähnen.

Reduction von Fisetin vermitteltst Natriumamalgam.

In alkalischer Lösung wirkt Natriumamalgam ähnlich zersetzend auf Fisetin ein, wie schmelzendes Kali, nämlich unter Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure.

Ganz anders, aber auch wieder analog wie beim Quercetin, verläuft die Reaction in saurer Lösung. In eine concentrirte mit Schwefel-

säure versetzte Lösung von Fisetin in Alkohol wurde nach und nach die dreissigfache Menge Natriumamalgam eingetragen, wobei die Lösung alsbald eine prachtvoll purpurrothe Färbung annahm. Die Reduction wurde einige Stunden auf dem Wasserbade unterhalten; alsdann destillirte ich den grössten Theil des Alkohols ab und schied durch Zusatz von Wasser das Reductionsproduct in braunen Flecken aus. Diese wurden vor der Pumpe abgesaugt und durch Waschen mit Wasser gereinigt. Dieser Körper löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol, giebt mit Bleizucker eine grüne Fällung und durch Zusatz von Aetzkali eine prachtvoll grüne, bald verschwindende Färbung.

Bis jetzt gelang es mir noch nicht, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. Er oxydirt sich leicht an der Luft, besonders leicht in alkalischer Lösung unter Rückbildung von Fisetin.

Weitere Untersuchung des Fustintannids, des Fustins, des Fisetins und der daraus zu erhaltenden Derivate wird vorbehalten¹⁾.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

363. V. Merz und C. Ris: *o*- und *p*-Nitranilin aus den entsprechenden Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. *o*-Nitranilin.

Bildungsweisen des Orthonitranilins sind mehrere bekannt. Dieser Körper entsteht bei einer partiellen Reduction des Orthodinitrobenzols²⁾, auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf eben dieselbe Substanz³⁾, ferner auf das Orthobromnitrobenzol⁴⁾ und das Orthonitranisol⁵⁾. Noch am besten lässt er sich, nach Nietzki und Benkiser⁶⁾, aus dem sulfonirten, dann nitrirten Acetanilid mit Salzsäure darstellen.

¹⁾ Zum Schluss erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. G. Lunge, für den wissenschaftlichen Rath, an dem er es bei der Ausführung dieser Arbeit nie fehlen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

²⁾ Rinne u. Zincke, Diese Berichte VII, 1374.

³⁾ Laubenheimer, ibid. XI, 1155.

⁴⁾ Walker u. Zincke, ibid. V, 114.

⁵⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 278.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 296.