

Sie lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und wird dann in feinen farblosen Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen explosionsartig unter Ausstossung gelber Dämpfe zersetzen.

Die Analyse ergab auf die Formel  $C_8H_8NO$  stimmende Zahlen. Wahrscheinlich kommt der Verbindung jedoch die verdoppelte Formel zu.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NO$ .

Procente: C 71.64, H 5.98, N 10.44.

Gef. » » 71.72, 72.14, » 5.72, 5.88, » 10.35.

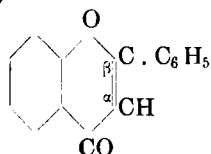
Da die Substanz bisher nur in ziemlich geringer Menge zu erhalten war, wurde von ihrer weiteren Untersuchung zunächst abgesehen.

Es ist möglich, dass die Verbindung aus der Amidoxylphenylpropionsäure durch einen Oxydationsprocess entsteht, indem zugleich die Carboxylgruppe abgespalten wird.

#### 462. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die Constitution des Fisetins.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren hat der Eine von uns mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass das Fisetin und das Quercetin sehr nahe mit dem Chrysin verwandt sind, indem alle drei Farbstoffe sich von derselben Muttersubstanz — dem  $\beta$ -Phenyl-Pheno- $\gamma$ -Pyron<sup>2)</sup>

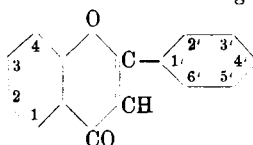


ableiten.

Bei der Discussion dieser Ansicht wurden schon damals die-  
enigen Spaltungsleichungen für das Fisetin und für das Quercetin

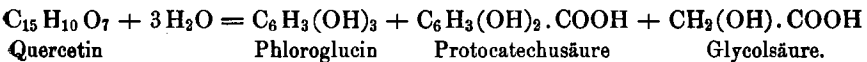
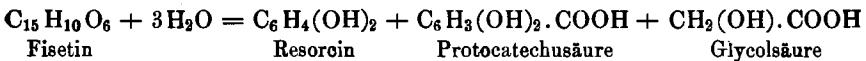
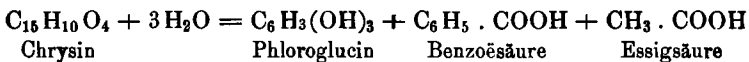
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2901.

<sup>2)</sup> Da es sehr wohl möglich erscheint, dass auch andere gelbe Pflanzenfarbstoffe (z. B. das Galangin, das Kämpferid u. a.) vom  $\beta$ -Phenyl-Pheno- $\gamma$ -Pyron deriviren, so schlagen wir vor, diese leider noch hypothetische Verbindung mit dem bequemen Namen Flavon zu belegen. Bezeichnet man dann die Wasserstoffatome des Flavons nach folgendem Schema:

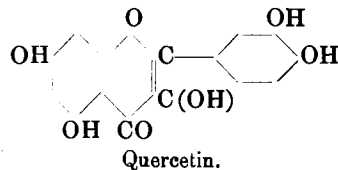
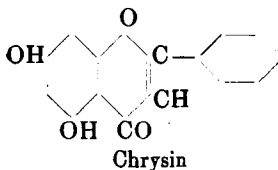


so würde sich für das Chrysin der Name 1.3-Dioxyflavon ergeben.

angegeben, welche der beim Chrysin beobachteten Säurespaltung vollständig entsprechen würden:



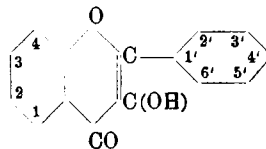
Es ist leicht zu ersehen, dass diese Angaben zu ganz bestimmter Constitutionsformel des Quercetins führten. Das Quercetin liefert bei der Kalischmelze dasselbe Phenol wie das Chrysin; man braucht somit in der Chrysinformel nur statt des Benzoëssäure- und Essigsäurerestes den Protocatechusäure-, resp. Glycolsäurerest zu setzen, um zu der Formel des Quercetins zu gelangen:



Auch für das Fisetin liess sich schon damals dieselbe Formel ableiten, für die wir heute weitere Belege erbringen wollen und die bereits in einigen inzwischen veröffentlichten Dissertationen<sup>1)</sup> als Constitutionsformel des Fisetins benutzt wurde.

Das Fisetin unterscheidet sich nämlich vom Quercetin nur dadurch, dass es statt des Phloroglucinkernes den Resorcinkern enthält. Wird die Quercetinformel dementsprechend verändert, so resultiren für das Fisetin theoretisch allerdings zwei Formeln:

Wir halten es ferner für zweckmässig, das im Pyronkerne hydroxylierte Flavon,

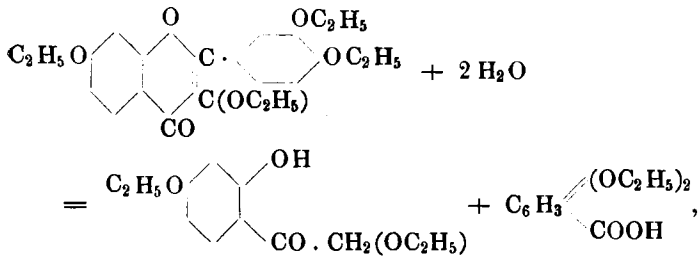


Flavonol zu nennen, um diejenigen Farbstoffe, die den Glycolsäurerest enthalten (Oxyflavonole), von denjenigen mit dem Essigsäurerest (Oxyflavone) bequem unterscheiden zu können. Das Fisetin würde dann 3, 3' 4'-Trioxyflavonol, das Quercetin 1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavonol heissen.

<sup>1)</sup> E. König, Inaug.-Diss. Bern (1894).

H. Bablich, Inaug.-Diss. Bern (1894).

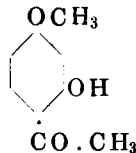




woraus man ersieht, dass dann das Fisetol die asym. Structur besitzen muss, dass es somit ein in der Seitenkette hydroxyliertes Resacetophenon vorstellt. In der That lässt sich der Zusammenhang des Fisetols mit dem Resacetophenon experimentell leicht feststellen, indem das Monoäthylresacetophenon bei der Oxydation dieselbe Monoäthylresorcyssäure liefert, welche als Endproduct bei der Oxydation des Diäthylfisetols von Herzig isolirt wurde.

#### Aethylierung des Resacetophenons.

Gelegentlich der Synthese des Paeonols zeigte Tahara <sup>1)</sup>, dass beim Methylieren des Resacetophenons, neben dem Dimethyläther, ein Monomethylresacetophenon (Päonol) von der Constitution



entsteht.

Auch hier ist das in der Orthostellung zur Carbonylgruppe befindliche Hydroxyl schwerer methylierbar als das in der Parastellung befindliche; ein isomerer Monomethyläther wurde von Tahara nicht beobachtet. Ganz ebenso verläuft auch, wie Hr. Czopp im hiesigen Laboratorium feststellte, die Aethylierung des Resacetophenons <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2459.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei hier mitgetheilt, dass sich das Benzoresorcin ganz anders als das Resacetophenon beim Methylieren verhält. Hr. Barell hat unter ganz denselben Bedingungen, wie oben beim Resacetophenon angegeben, das Benzoresorcin methyliert und hierbei zwei Producte erhalten, die, obgleich sie die Zusammensetzung des Monomethyl- resp. Dimethyläthers haben, dennoch als ganz anders constituirte Verbindungen anzusehen sind. Das Reactionsproduct liess sich durch verdünnte Natronlauge in einen leicht löslichen und in einen unlöslichen Theil trennen.

Der in Alkali lösliche Theil

(Benzo-Methylresorcin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ )

krystallisirte aus Alkohol in gelben Prismen und aus heissem Wasser, in dem diese Verbindung nur wenig löslich ist, in glänzenden, schwach gelben Blätt-

Er verfuhr hierbei im Wesentlichen nach der Vorschrift von Tahara. Zu dem in Alkohol gelösten Resacetophenon (1 Mol.) wurden 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Aethyljodid (oder Aethylbromid, womit gleichfalls die Reaction ganz gut vor sich geht) zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt.

Nach der Verjagung des Alkohols gab der Rückstand an verdünnte Natronlauge den Resacetophenonmonoäthyläther und das unveränderte Resacetophenon ab, während der Diäthyläther ungelöst blieb und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden konnte.

Der Resacetophenondiäthyläther,  $C_8H_8(O C_2H_5)_2(COCH_3)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in quadratischen Prismen, die bei  $74-75^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}O_3$ .

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 69.00, » 7.71.

Der aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällte Niederschlag wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Der Resacetophenonmonoäthyläther geht hierbei leicht über, während das etwa unveränderte Resacetophenon zurückbleibt.

chen. Der Schmelzpunkt lag bei  $176^{\circ}$ . Die Analyse stellte fest, dass nur eine Methylgruppe in das Benzoresorcin eingetreten ist.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26.

Gef. » » 73.28, » 5.35.

Der Körper enthält keine Methoxylgruppe, denn er liefert noch eine Diacetyl- und eine Dibenzoylverbindung.

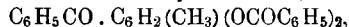
Das Diacetyl-Benzo-Methylresorcin,  $C_6H_5CO.C_6H_2CH_3(OCOCH_3)_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Blättchen, die bei  $120^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_5$ .

Procente: C 69.23, H 5.12.

Gef. » » 68.88, 69.37, » 5.29, 5.14.

Das Dibenzoyl-Benzo-Methylresorcin,



bildet kurze, weisse Nadeln vom Schmp.  $149^{\circ}$ .

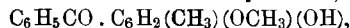
Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{20}O_5$ .

Procente: C 77.06, H 4.58.

Gef. » » 77.01, » 4.74.

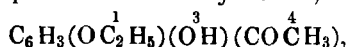
Der in Alkali unlösliche Theil stellt, da er sich auch aus dem Benzo-Methylresorcin durch nochmaliges Methyliren erhalten lässt, einen Benzo-Methylresorcinmethyläther vor.

Benzo-Methylresorcin-Monomethyläther,



krystallisirt beim langsamen Erkalten der verdünnten, alkoholischen Lösung

Der Resacetophenonmonoäthyläther,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 66.66, H 6.66.

Gef. » » 66.61, » 6.64.

Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers.

Die Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers haben wir unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie dies Herzig beim Aethylfisetol beschrieben hat. Der Resacetophenonmonoäthyläther (1 Th.) wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der Lösung die  $1\frac{1}{2}$ fache Menge Kaliumpermanganat in verdünnter, wässriger Lösung zugesetzt. Die Oxydation verläuft auch hier schon in der Kälte und ist nach kurzer Zeit beendet. Das Filtrat wird nun angesäuert, mehrmals ausgeäthert, der Aether verjagt und der Rückstand mit Sodalösung ausgezogen. Hierbei geht eine Säure vollständig in Lösung, während der grösste Theil des unangegriffenen Resacetophenonmonoäthyläthers ungelöst zurückbleibt. Um den letzteren Körper

in langen, büschelförmig geordneten Nadeln, die sich beim Berühren oder Schütteln in rhombische Täfelchen umwandeln. Schmp. 125°.

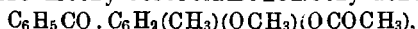
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 74.38, H 5.78.

Gef. » » 74.40, » 5.92.

Der Körper ist auffallender Weise in Alkali unlöslich, trotzdem er noch, wie die Acetylverbindung beweist, eine freie Hydroxylgruppe enthält.

Acetyl-Benzo-Methylresorcinmonomethyläther,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmp. bei 86° liegt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Procente: C 71.83, H 5.63.

Gef. » » 71.76, » 5.87.

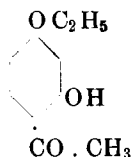
Das Benzoresorcin verhält sich demnach beim Methyliren ähnlich wie die aromatischen Ketone des Phloroglucins (Cotoïn, Phloretin) nach den Beobachtungen von Ciamician und Silber (diese Berichte 27, 416 u. 28, 1396), indem auch hier der Wasserstoff des Benzolkernes durch die Methylgruppe ersetzt wird. Der Vorgang ist wohl so zu interpretiren, dass im ersten Stadium der Reaction der Benzoresorcinmonomethyläther entsteht, der sich aber in statu nascendi sofort zum Benzomethylresorcin umlagert. Solche Umlagerungen sind bei Phenolen und Aminen vielfach beobachtet worden. Viele Körper vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{A}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{A}$  können in Verbindungen übergeführt werden, die dem Typus  $\text{C}_6\text{H}_4\text{A} \cdot \text{OH}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{A} \cdot \text{NH}_2$  entsprechen.

vollig zu entfernen, wurde in die Natriumcarbonatlösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Benzol erhielten wir schöne, weisse Nadeln, die genau denselben Schmelzpunkt ( $152-154^{\circ}$ ) besaßen, den Herzig für die bei der Oxydation des Aethylfisetols erhaltene Aethylresorcyssäure angiebt. Die Bildung einer zweiten Säure, der Aethylresorcyglyoxyssäure von Herzig, haben wir nicht beobachtet. Die Oxydation des Resacetophenonmonoäthyläthers verläuft sehr schlecht, wir erhielten von der bei  $152-154^{\circ}$  schmelzenden Säure nur sehr wenig.

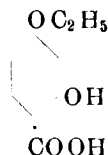
Glücklicherweise konnten wir von der näheren Untersuchung dieser Säure absehen, da wir sie durch directen Vergleich mit der Aethyl- $\beta$ -Resorcyssäure identificiren konnten.

#### Aethyl- $\beta$ -Resorcyssäure.

Der Resacetophenonmonoäthyläther



kann bei der Oxydation nur die Aethylresorcyssäure von der Constitution



liefern.

Wenn also die oben beschriebene Säure wirklich eine Aethylresorcyssäure ist, so musste sie aller Analogie nach, aus der  $\beta$ -Resorcyssäure durch Aethyliren erhaltbar sein. Im Jahre 1880 haben bereits Tiemann und Parrisius <sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Methylierung der  $\beta$ -Resorcyssäure das in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl nur äusserst schwer ätherificirbar ist, so dass sie aus dem Methylierungsproducte der  $\beta$ -Resorcyssäure die Paramethoxysalicylsäure  $C_6H_3(CO_2H)(OH)(OCH_3)$  leicht, die Dimethylresorcyssäure dagegen selbst bei wiederholtem Methylieren nur sehr schwer und nicht in ganz reinem Zustande erhalten konnten. Die Alkylierungsmethode von Tiemann und Parrisius (Eintragen von metallischem Natrium in eine methylalkoholische Lösung von  $\beta$ -Resorcyssäure und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 2354.

Erhitzen mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 100—110° lässt sich vereinfachen.

Wir erhitzen eine Lösung von  $\beta$ -Resorcylsäure (1 Mol.) in Methylalkohol mit 2 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Methyljodid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf dem Wasserbade und erhielten in sehr guter Ausbeute die von Tiemann und Parrisius beschriebene Monomethylresorcylsäure. Das Reactionsproduct wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen. Es geht hierbei Alles in Lösung und man braucht nur die mit Salzsäure ausgefällte Säure einmal aus Wasser und einmal aus Benzol umzukrystallisiren, um sie vollständig rein zu erhalten.

Ebenso leicht lässt sich nun die Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure  $C_6H_3(CO^1OH)(OH^2)(O^4C_2H_5)$  darstellen. Wir haben sowohl mit Aethyljodid als auch mit Aethylbromid äthylirt und das Reactionsproduct wie oben verarbeitet.

Die erhaltene Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure färbte sich mit Eisenchlorid rothviolet und krystallisirte aus Wasser oder Benzol in weissen Nadeln, die constant bei 152—154° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_4$ .

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.58, » 5.70.

Die Säure war mit der aus dem Resacetophenonmonoäthyläther erhaltenen identisch und besass auch alle Eigenschaften, die Herzig bei der Beschreibung seiner Aethylresorcylsäure erwähnt. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Herzig'sche Säure Monoäthyl- $\beta$ -Resorcylsäure ist. Dadurch ist bewiesen, dass im Resorcinkerne des Fisetins die Kohlenstoffseitenkette asymmetrisch steht, was nur mit der Fisetinformel II in Einklang gebracht werden kann.

Zum Schluss mag noch darauf hingewiesen werden, dass erst die Auffassung des Fisetins als Flavonderivat ein richtiges Licht auf die Constitution des Fisetols geworfen hat, dass es nämlich die asymmetrische und nicht die benachbarte Structur besitzt.

Wenn nun diese Folgerung sich bei der experimentellen Prüfung bestätigt hat, so erhalten dadurch auch unsere Ansichten über die Farbstoffe der Chrysingruppe eine willkommene Stütze.

Bern, Universitätslaboratorium.