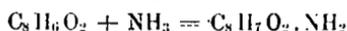


wäßrigem Ammoniak übergießt, so löst es sich nach kurzer Zeit, und nach etwa zwei Stunden scheiden sich Krystalle von Mandelsäureamid aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein sind und den Schmp. 131—132° zeigen.

11.71 g Mandelsäure wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Trockenschrank in das Anhydrid übergeführt, das seinerseits beim Behandeln mit Ammoniak 9.60 g Mandelsäureamid gab. Nach der Gleichung:



wären nur 8.72 g Amid zu erwarten, nach der Gleichung



aber 11.63 g.

Entweder sind, ähnlich wie bei der Salicylsäure, eine Reihe verschiedener Anhydrierungsprodukte möglich, und der glasartige Stoff ist ein Gemisch derselben¹⁾. Oder es liegt das eigentliche Lactid der Mandelsäure vor, das aber wegen seiner amorphen Beschaffenheit sich vom letzten Rest des abgespaltenen Wassers nicht befreien läßt. Die angegebene einfache Darstellungsmethode wird die weitere Untersuchung des Körpers sehr erleichtern.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

466. M. Nierenstein und Muriel Wheldale: Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. I. Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Quercetins.

(Eingegangen am 20. November 1911.)

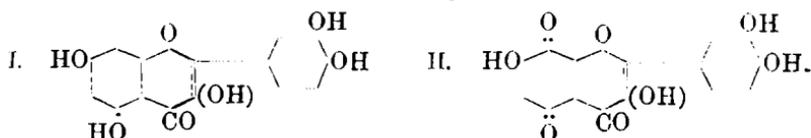
Alle roten, violetten und blauen Blütenfarbstoffe werden der sog. Anthocyanin-Gruppe eingereiht²⁾. Sie geben die für diese Gruppe charakteristischen Farbenreaktionen: Blaugrün mit Alkalien und Rot mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Anthocyane werden als Oxydationsprodukte der Gerbstoffe angesehen, außerdem scheint auch ein genetischer Zusammenhang zwischen den gelben Pflanzenfarbstoffen: den Flavonen und Xanthonen, und dem Anthocyanin zu

¹⁾ Als solches fassen ihn Bischoff und Walden auf, deren Analysenzahlen (C 69.36% und 69.98%, H 4.71% und 4.96%) den meinigen sehr nahe liegen.

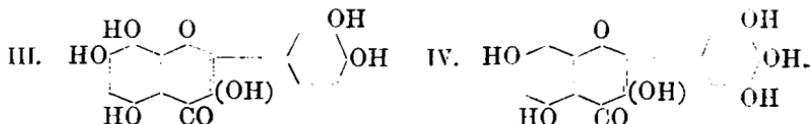
²⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen 1, 471. Vergl. auch V. Grafe, Studien über das Anthocyan. III. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. CXX, Abtlg. I, Juni 1911. (Diese Arbeit gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Publikationen über Anthocyane.)

existieren, worauf schon Wheldale¹⁾ bei ihren Kreuzungsversuchen von Anthirrhinum hingewiesen hat. Wir haben es daher versucht, Quercetin und Euxanthon zu oxydieren, und haben so rote Oxydationsprodukte, die obige Reaktionen für Anthocyanin gaben, erhalten. Ob das hier beschriebene Oxydationsprodukt des Quercetins als eigentliches Anthocyanin aufzufassen ist, werden erst weitere Untersuchungen ergeben müssen.

Was nun den Oxydationsvorgang des Quercetins anbetrifft, so verläuft er folgendermaßen: das Quercetin (I) wird zu dem von uns Querceton²⁾ genannten Produkt (II) oxydiert, wobei das gelbe Quercetin in das rote Querceton übergeht.



Von Interesse ist ferner der Übergang des roten Quercetons bei acetylierender Reduktion in ein gelbgefärbtes Oxyquercetin, das 1.3.4.4'.5'-Pentaoxy-flavonol (III), ein Isomeres des Myricitins³⁾ (IV).



Wir haben hier eine schöne Demonstration des Überganges eines gelben Pflanzenfarbstoffes über ein rotes Pigment (Anthocyanin?) zu einem hydroxylreicheren gelben Pflanzenfarbstoff, ein Vorgang, der sich bekanntlich öfters beim Kreuzen von Pflanzen abspielt. Wir werden hierauf in einer weiteren Mitteilung zurückkommen.

Oxydation des Quercetins (I) zum Querceton (II).

5 g Quercetin (Kahlbaum) werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Chromsäure in 200 ccm Eisessig unter starker Kühlung zu je 10 ccm versetzt und auf der Schüttelmaschine 48 Stunden ge-

¹⁾ P. R. S. **81**, 46 [1909]; Proc. Cambridge phil. soc. **15**, 137 [1909]; Journ. of genetics **1**, 133 [1911]; Ztschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre **3**, 321 [1910].

²⁾ Die Bezeichnung Querceton leiten wir vom Catechon, dem Oxydationsprodukt des Catechins, ab (vergl. Kostanecki und Tambor, B. **35**, 1867 [1902]).

³⁾ A. G. Perkin und Hummel. Soc. **69**, 1287 [1896]; **77**, 427 [1900]; A. G. Perkin, ibid. **99**, 1721 [1911].

schüttelt. Die Ausscheidung des Quercetons beginnt schon in den ersten 2 Stunden; man erhält, wenn man am 3. Tage mit 50 ccm Wasser versetzt, 3.8 g des trocknen Produktes, was 81 % der Theorie entspricht. Das Querceton stellt so ein rotes, amorphes Pulver dar. Es krystallisiert aus Chinolin und Nitrobenzol in kleinen, schimmernden, tief rot gefärbten Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen. Das Krystallisationsprodukt enthält Chinolin und Nitrobenzol, von denen es sich durch Waschen mit Alkohol und Äther befreien läßt. Außer in Chinolin und Nitrobenzol ist das Querceton in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkali löst es sich mit blauer¹⁾ und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Für die Analyse wurde das Produkt längere Zeit bei 160° getrocknet.

0.1708 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1264 g Sbst.: 0.2646 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.2046 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.0517 g H₂O.

C₁₅H₈O₈. Ber. C 56.64, H 2.53.

Gef. » 56.81, 57.09, 56.91, » 3.05, 2.73, 2.81.

Versuche, das Querceton zu acetylieren, auch mittels konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, sind fehlgeschlagen. Ganz unbefriedigende Resultate ergab die Methylierung mittels Dimethylsulfat und auch mit Jodalkyl. Dagegen gelingt es, das Querceton zu benzylieren.

Tetrabenzoyl-querceton. 0.5 g Querceton, in 75 ccm Chinolin und 25 ccm Pyridin gelöst, werden unter Eiskühlung mit 5 g Benzoylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch sich 3—4 Stunden überlassen. Hierauf wird mit viel absolutem Alkohol verdünnt, wobei sich das Benzoylderivat als krystallinisches Pulver abscheidet. Aus viel Alkohol krystallisiert es in kleinen, scharfen Nadeln, die bei 281—283° unter starker Zersetzung schmelzen; jedoch ist der erwähnte Schmelzpunkt nicht scharf und schwankend. Erwärmt man das Benzoylderivat mit verdünntem Alkali, so löst es sich zuerst mit roter Farbe, die bei weiterem Erwärmen blau wird.

0.1804 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₄₂H₂₄O₁₂. Ber. C 70.49, H 3.28.

Gef. » 70.36, » 3.81.

Alkalischmelze des Quercetons. Ähnlich den Flavon-Verbindungen müßte man bei der Alkalischmelze des Quercetons Proto-

¹⁾ Wie schon erwähnt, lösen sich die Anthocyane mit blau-grüner Farbe in Alkali. Dies beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit von unveränderten gelben Farbstoffen; so erhält man auch beim Querceton bei Zusatz von einer Spur Quercetin eine schöne blau-grüne Färbung.

catechusäure und 1.3-Dioxy-*p*-benzochinon resp. 1.2.3.5-Tetraoxybenzol¹⁾ erwarten. Uns ist nur die Isolierung der Protocatechusäure gelungen. Je 5 g Querceton werden mit 20 g Kaliumhydroxyd, bis die Blaufärbung verschwindet, der Alkalischmelze unterworfen. Die erhaltene Protocatechusäure schmilzt bei 193—194°.

0.1124 g Stbst.: 0.2266 g CO₂, 0.0415 g H₂O.

C₇H₆O₄. Ber. C 54.52, H 3.94.

Gef. » 54.97, » 4.10.

Acetylierende Reduktion des Quercetons (II) zum Oxy-quercetin (III).

5 g Querceton, in 100 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, werden am Rückflußkühler mit 50 g Zinkstaub 4—6 Stunden gekocht und heiß filtriert. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich das acetylierte Oxyquercetin als weißes, amorphes Pulver aus. Aus diesem wird das

1.3.4.4'.5'-Pentaoxy-flavonol (III)

durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln, die bei 160° ein Mol. Wasser verlieren und bei 352—355° schmelzen. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Chloroform, Aceton und Pyridin. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe, die bei längerem Kochen stark grün wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun-grün gefärbt. Die stark verdünnte alkoholische Lösung färbte gebeizte Baumwolle:

auf Chrom	rotbraun
auf Tonerde	orange
auf Zinn	tief orange
auf Eisen	grün-schwarz.

0.1872 g Stbst.: 0.0109 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₈ + H₂O. Ber. H₂O 5.36. Gef. H₂O 5.98

0.1763 g Stbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₈. Ber. C 56.63, H 3.17,

Gef. » 56.68, » 3.23.

1.3.4.4'.5'-Pentamethoxy-flavonol. 2 g Oxyquercetin, in 200 ccm Alkohol gelöst, werden mit 15 g Dimethylsulfat und 8 g Kaliumhydroxyd methyliert. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol,

¹⁾ Öttinger, M. 16, 256 [1895].

die bei 147—149° schmelzen und schon bei 136—138° zu sintern beginnen.

0.2014 g Sbst.: 0.4582 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₈. Ber. C 61.85, H 5.10.

Gef. » 62.05, » 5.03.

Der Pentamethyläther liefert allem Anscheine nach, wenn mit alkoholischem Kali bei 170° 8—10 Stunden erhitzt, Veratrum-säure, die in kleinen Nadeln krystallisiert und bei 173° schmilzt. (Schmelzpunkt der Veratrum-säure ist 181°.)

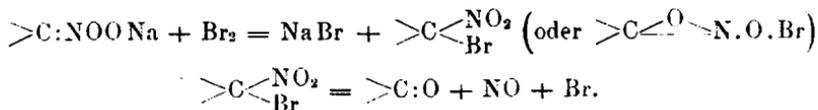
Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

467. Wilhelm Wislicenus und Hermann Göz: Über die Verwandlung der Nitro- in die Keto-Gruppe.

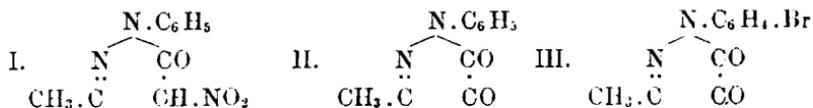
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1911.)

In einigen früheren Mitteilungen¹⁾ ist gezeigt worden, wie die an einer Methin-Gruppe haftende Nitro-Gruppe durch Brom entfernt und in die Keto-Gruppe übergeführt werden kann. Die Reaktion verläuft über zwei Stufen. Man bromiert zunächst das Alkalisalz des Isoderivates und erhitzt die daraus entstandene Bromnitro-Verbindung. In meist recht glatter Weise spalten sich Stickoxyd und Brom ab:



Als ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Reaktion wurde das von Knorr²⁾ beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon (I) gewählt, das in das entsprechende 4-Ketopyrazolon (II) übergehen sollte. Es hat sich aber herausgestellt, daß dabei eine gleichzeitige Bromierung des Benzolkerns sich nicht vermeiden ließ. Es konnte nur das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon (III) auf diesem Wege erhalten werden.



¹⁾ B. 41, 3340, 4131, 4169 [1908]; 48, 2239 [1910]; vergl. auch Willstätter, Hottenroth, B. 37, 1778 [1904].

²⁾ A. 238, 187 [1887].