

dann aber bald Methylamin abgabe und in Dimethyl-hydantoyl-methylamid überginge. Das ist nicht der Fall.

Die Tatsache, daß beim Einhalten der Aufarbeitungs-Vorschrift E. Fischers zunächst aus saurer Lösung Dimethyl-hydantoyl-methylamid, und erst aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung Tetramethyl-harnsäure durch Chloroform ausgezogen werden, hat natürlich mit der Reaktion der Masse nichts zu tun. Sie erklärt sich einfach dadurch, daß 1,3-Dimethyl-hydantoyl-methylamid in kochendem Chloroform leichter und wohl auch schneller löslich ist (Löslichkeit 25,3) als Tetramethyl-harnsäure (Löslichkeit 19,3), weswegen das Methylamid vornehmlich in die ersten Auszüge geht. Auch Tetramethyl-harnsäure geht bei mehrfachem Ausziehen aus Chloroform aus der sauer reagierenden Masse reichlich in Lösung, z. B. 0,7 g von 1 g bei 3-maligem Auskochen, unter den obigen Bedingungen.

Nach den vorstehenden Erfahrungen, den Erfahrungen Stommels und Fr. Gatewoods sind wir dessen sicher, daß ein Tetramethyl-ureidin nach der Fischerschen Vorschrift nicht zu erhalten ist. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei seiner Untersuchung ein nicht ganz reines Dimethyl-hydantoyl-methylamid vorgelegen hat. Dafür spricht die Krystallform (kleine Prismen), die Reduktion von Silber-ammoniak-salz-Lösung, und daß es ohne Kohlerückstand, aber mit etwas Isocyanat-Geruch destilliert werden kann, was alles dem Dimethyl-hydantoyl-methylamid eigen ist.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

307. T. Malkin und M. Nierenstein: Zur Reduktion des Quercetins.

(Eingegangen am 18. Juni 1931.)

Wie wir¹⁾ gezeigt haben, läßt sich das Quercetin in saurer Lösung nur zu Quercetylenchlorid reduzieren; wir begrüßen daher die Arbeit von Asahina und Inubuse²⁾, denen die Reduktion in alkalischer Lösung zu 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid, und zwar auf einem Umwege (über das Rutin), gelungen ist. Uns interessieren die Eigenschaften des so gewonnenen Reduktionsproduktes, besonders seine violette Farbe mit Alkalien. Cyanidinchlorid gibt bekanntlich in alkalischer Lösung ein reines Kornblumenblau, während 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid unter denselben Bedingungen sich blaviolett färbt, einer der vielen von uns³⁾ festgestellten Unterschiede zwischen Cyanidinchlorid und 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid (synthetisches Cyanidinchlorid). Bei dem Präparat von Asahina und Inubuse kann es sich nicht um eine methoxyl-haltige Verunreinigung, wie sie Robinson und Willstätter⁴⁾ in unserem Vergleichspräparat annehmen, handeln. Die Violett-färbung des 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids ist also spezifisch. Ferner möchten wir darauf hinweisen, daß Cyanidin bekanntlich kein Eisenchlorid-Doppelsalz liefert, während es Asahina und Inubuse gelungen ist, ein solches Doppelsalz aus ihrem Reduktionsprodukt zu gewinnen. Die Untersuchung von Asahina und Inubuse vertieft also die Unterschiede zwischen Cyanidinchlorid und 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid.

Bristol, England.

¹⁾ Malkin u. Nierenstein, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2864 [1930].

²⁾ Asahina u. Inubuse, B. **64**, 1256 [1931].

³⁾ Malkin u. Nierenstein, B. **61**, 794 [1928].

⁴⁾ Robinson u. Willstätter, B. **61**, 2505 [1928].