

Studien über Quercetin und seine Derivate

(VIII. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Zur Constitution des Fisetols

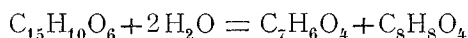
von

J. Herzig und Th. v. Smoluchowski.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1893.)

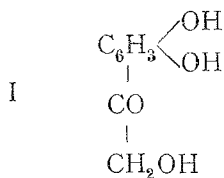
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹ nachgewiesen, dass das Fisetin in seinen Alkylderivaten bei der Einwirkung von alkoholischem Kali sich gemäss der Gleichung



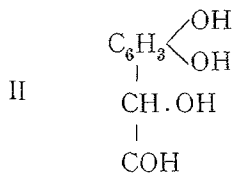
in Protocatechusäure und einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ zersetzt, der Fisetol genannt wurde. Die Protocatechusäure erscheint bei dieser Reaction als Dimethyl- respective Diäthylprotocatechusäure und bei den entstehenden Fisetolderivaten wurde nachgewiesen, dass sie zwei mit Jodwasserstoff abspaltbare Alkyle und eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Ausserdem wurde schon damals erwähnt, dass die Alkylfisetole mit Phenylhydrazin reagiren, so dass das vierte im Fisetol vorhandene Sauerstoffatom entweder einer Keto- oder Aldehydgruppe angehören musste. Berücksichtigt man ausserdem, dass das Fisetol nachgewiesenermassen ein Resorcinderivat sein muss, so bleiben für die Constitution dieses Körpers, wenn man nur eine Seitenkette annimmt,

¹ Monatshefte für Chemie. XII, S. 177.

nur zwei Möglichkeiten. Das Fisetol könnte nämlich dann nach Formel I oder II zusammengesetzt sein:

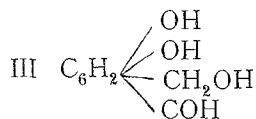


Ketonformel



Aldehydformel

Als dritte mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Constitutionsformel wäre die mit zwei Seitenketten zu betrachten.



Jede dieser Formeln würde dann für die Dialkylfisetole, abgesehen von der jetzt noch nicht discutirbaren Stellungs-isomerie, zwei Möglichkeiten ergeben, je nachdem die beiden Resorcinhydroxyle oder nur ein Resorcinhydroxyl und das Hydroxyl in der Seitenkette alkylirt wären.

Die Erkenntniss der Constitution des Fisetols und der bei der Zersetzung entstehenden Dialkylfisetole würde es ermöglichen, uns ein klares Bild über die nähere Zusammensetzung des Fisetins zu verschaffen. Da nun andererseits das Verhältniss des Quercetins und Rhamnetins zum Fisetin bekannt ist, so ist das Studium dieses Zersetzungsproductes zum Kern der Frage nach der Constitution der Quercetinderivate geworden. Es ist daher nur natürlich, dass dieses Studium trotz der grossen Schwierigkeiten bei der Materialbeschaffung immer von Neuem begonnen wurde und im Folgenden sollen die bisherigen Resultate dieser Untersuchung mitgetheilt werden.

Bevor wir aber zu unserem eigentlichen Thema übergehen, müssen wir eines Versuches gedenken, der als Nachtrag zur Bestimmung der Moleculargrösse des Fisetols anzusehen ist. Wir haben nämlich die Moleculargrösse des Methylfisetols im Eykmann'schen Depressimeter mit Phenol zu bestimmen

versucht und die erhaltene Zahl stimmt mit der früher auf einem ganz anderen Wege ermittelten ganz gut überein.

	I. Versuch	II. Versuch
Gewicht des Phenols	11·3344 g	11·9564 g
» der Substanz	0·3630 g	0·4524 g
Depression	1·275°	1·555°

Berechnet für	Gefunden	
$C_3H_6O_2(OCH_3)_2$	I	II
196	191	184

Verbindung des Methylfisetols mit Phenylhydrazin.

Methylfisetol wurde in alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge freien Phenylhydrazins am Rückflusskühler im Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein dickes Öl zurück, welches erst nach längerer Zeit krystallisirt. Einmal fest geworden, lässt sich die Substanz sehr leicht aus Alkohol umkrystallisiren, in welchem sie in der Kälte nicht gerade leicht löslich ist. Aus der heissen Lösung fällt die Verbindung in Form gelblicher glänzender Blättchen aus, welche den constanten Schmelzpunkt 55—57° besitzen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3163 g Substanz gaben 29·0 CC. Stickstoff bei 20° C. und 742 mm.
- II. 0·3310 g » » 29·4 CC. » » 23·5° C. und 744·6 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{18}O_3N_2$
N.	10·23	9·70	9·79

Verbindung des Äthylfisetols mit Hydroxylamin.

Äthylfisetol wurde in verdünnt alkoholischer Lösung (50⁰/₀) mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrats und der entsprechenden Menge Kaliumcarbonats versetzt.

Dieses Gemisch wurde 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann 6 Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Nadeln zeigten den constanten Schmelzpunkt $105-107^{\circ}$ und die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

- I. $0\cdot2734\text{ g}$ im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab $0\cdot6027\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1724\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot3438\text{ g}$ im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben $18\cdot3\text{ CC.}$ Stickstoff bei $16\cdot5^{\circ}\text{ C.}$ und $748\cdot1\text{ mm.}$

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$
C.....	60·12		60·25
H.....	7·00		7·07
N.....	—	6·09	5·84

Oxydation des Äthylfisetols mit Kaliumpermanganat.

Äthylfisetol wurde in der Kälte in Kalilauge gelöst und mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kaliumpermanganat in kalter wässriger Lösung versetzt. Die Oxydation geht sehr rasch vor sich und nach kurzer Zeit ist die Lösung unter Abscheidung von Braunstein vollkommen entfärbt. Es wird nun abfiltrirt und der Braunstein so lange mit heissem Wasser ausgekocht, bis derselbe keine organische Substanz enthält. Die vereinigten Filtrate werden durch Abdampfen concentrirt und die concentrirte Lösung mit Kohlensäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein schöner krystallinischer Körper aus, der als unzersetztes Äthylfisetol erkannt und der Flüssigkeit mit Äther entzogen wurde. Da dieser Umstand, wie später gezeigt wird, von besonderer Wichtigkeit ist, müssen wir schon hier bemerken, dass das unoxydirte Äthylfisetol immer erhalten wurde und zwar $30-50\%$ des in Arbeit genommenen Präparates. Unter-

wirft man dieses wieder gewonnene Äthylfisetol derselben Oxydation, so wird wieder ein Theil unoxydirt bleiben, wenn man nicht mehr als die $1\frac{1}{2}$ fache Menge Permanganat anwendet.

Die Lösung enthält nach dem Entfernen des Äthylfisetols zwei in Alkalicarbonaten lösliche Körper, welche sich aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Äther ausschütteln lassen. Der Äther hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche gelblich weiss bis weiss ist.

Die Reindarstellung der beiden in dieser Masse enthaltenen Säuren macht keine grossen Schwierigkeiten, da die Trennung derselben sehr leicht durch fractionirte Krystallisation entweder aus Wasser oder aus Benzol bewerkstelligt werden kann. Die Differenz in der Löslichkeit in Bezug auf diese beiden Solventien ist eine so bedeutende, dass die Trennung fast ohne Mittelfractionen gelingt und dass wir daher mit grosser Bestimmtheit behaupten können, dass neben diesen beiden Körpern kein weiteres Oxydationsproduct in nennenswerther Menge entsteht.

Die in Wasser und Benzol schwer lösliche Substanz krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer weisser Nadeln, welche constant bei $152\text{--}154^\circ$ schmolzen.

Der leichter lösliche Körper krystallisirt in Form weisser Blättchen und sein Schmelzpunkt liegt constant bei $65\text{--}68^\circ$ C.

Wir wollen mit der Betrachtung der bei $65\text{--}68^\circ$ schmelzenden Verbindung, welche sich als eine

Monoäthylresorcylglyoxylsäure

erwies, beginnen, da sie dem Äthylfisetol noch näher steht, so dass der schwer lösliche, bei $152\text{--}154^\circ$ schmelzende Körper das Endproduct bei der Oxydation wäre.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0·2424 g Substanz gaben 0·5043 g Kohlensäure und 0·1057 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	56·77
H	4·84

Diese Zahlen stimmen am besten mit den für die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ geforderten überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
C.....	56·77	57·13
H.....	4·84	4·76

Von den beiden im Äthylfisetol vorhandenen Äthoxylgruppen ist in diesem Product nur mehr Eine zugegen, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·2030 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2243 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{10}O_5$ für 1 C_2H_5O
C_2H_5O	21·16	21·42

Die Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$ ist in Kaliumcarbonat löslich und man konnte daher die Existenz einer Carboxylgruppe vermuthen.

Behandelt man die Verbindung mit Alkohol und Salzsäure, so erhält man ein Öl, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es wurde aber nachgewiesen, dass man durch Verseifen dieses Öls zum Körper $C_{10}H_{10}O_5$ vom Schmelzpunkt 65—68° zurückgelangen kann. Es scheint demnach eine Carboxylgruppe vorhanden zu sein.

Um aber sowohl die Carboxyl-, als auch die freie Hydroxylgruppe nachzuweisen, ist der Körper der weiteren Äthylirung unterworfen worden.

Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf $C_{10}H_{10}O_5$.

Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht in Alkohol gelösten Kalis und der entsprechenden Menge Jodäthyl im Rohr auf 150—160° 4 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde sorg-

fältig mit wässrigem Kaliumhydroxyd gewaschen und dann abdestillirt. Er hinterlässt ein dickliches Öl, welches in Kali unlöslich ist und keine Spur von Krystallisation zeigte. Das Öl wurde in Alkohol aufgenommen und mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur 4 Stunden erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste sich der Rückstand vollkommen in Kali, so dass eine theilweise Verseifung der Äthylgruppen stattgefunden haben muss. Beim Ansäuern der kalischen Lösung scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzogen wird. Der Äther hinterliess eine weisse krystallinische Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in derben weissen Nadeln, welche constant bei 128—130° schmolzen.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Daten:

0·2432 g bei 100° getrockneter Substanz ergab 0·5385 g Kohlensäure und 0·1310 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5$
C	60·36	60·50
H	5·98	5·88

Die Substanz enthält zwei Äthoxylgruppen, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·1947 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·3802 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	$C_{12}H_{14}O_5$ für 2 C_2H_5O
C_2H_5O	37·39	37·81

Der Körper neutralisirt ein Molekul Kaliumhydroxyd, wie die folgende Titration zeigt.

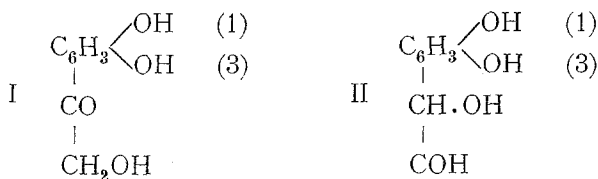
0·2515 g verlangten 6·18 CC. KOH vom Gehalt 0·009713 g KOH pro CC.

Daraus berechnet sich 0·0600 g KOH. Die Formel $C_{12}H_{14}O_5$ verlangt für

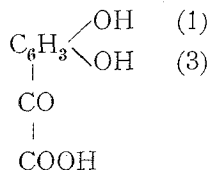
1 KOH 0·0591 g KOH. Als Indicator diente Phenolphthalein.

Durch die weitere Äthylirung wurde die Anwesenheit einer Carboxyl- und einer freien Hydroxylgruppe im Körper $C_{10}H_{10}O_5$ nachgewiesen. Weiterhin wissen wir bereits, dass die Verbindung ein Resorcinderivat ist und eine Äthoxylgruppe enthält, so dass nur noch die Functionen eines Kohlenstoff- und eines Sauerstoffatoms aufzuklären wären.

Ein Versuch mit Hydroxylaminchlorhydrat hat uns gezeigt, dass der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ damit ganz entschieden reagirt. Wir erhielten einen gut krystallisirten, um 150° schmelzenden Körper, der stickstoffhaltig war und den wir aus Mangel an Material und weil er in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich war, nicht analysenrein erhalten konnten. Das fünfte Sauerstoffatom musste daher entweder einer Keton- oder einer Aldehydgruppe angehören. Dass wir unter diesen Umständen nicht in der Lage waren, experimentell der Frage, ob ein Aldoxim oder ein Ketoxim vorliege, näher zu treten, bedarf wohl keiner Erwähnung. Glücklicherweise ist nur eine kleine Überlegung nothwendig, um uns zu überzeugen, dass hier nur ein Ketoxim vorliegen kann. Nimmt man nämlich im Fisetol nur eine Seitenkette an, so kann der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ auch nur eine Seitenkette besitzen, so dass er in dieser Kette neben der endständigen Carboxylgruppe nur die Carbonylgruppe enthalten kann. Die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ könnte demnach, ob nun das Fisetol nach Formel I oder II zusammengesetzt wäre

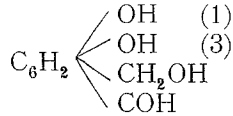


immer nur folgende Constitution

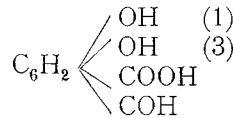


besitzen, wenn wir vorläufig von der Äthoxylgruppe absehen.

Anders stellt sich die Sache, wenn wir zwei Seitenketten annehmen, wenn also das Fisetol nach Formel III



zusammengesetzt wäre. Dann müsste allerdings die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$, vom Äthoxyl abgesehen, die Zusammensetzung



besitzen. Allein die Entstehung einer solchen Säure, wobei die Alkoholgruppe bis zum Carboxyl oxydirt werden würde, während die präformirte Aldehydgruppe intact bliebe, ist wohl sehr unwahrscheinlich. Ausserdem möchten wir schon hier vorgreifend bemerken, dass wir auch bei einer stärkeren Oxydation nie eine Dicarbonsäure, sondern immer nur eine Monocarbonsäure beobachten konnten. Es ist daher die dritte mögliche Formel des Fisetols mit zwei Seitenketten als sehr unwahrscheinlich fallen zu lassen, so dass für die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ohne Äthyl nur die eine mögliche Form einer Resorcyglyoxylsäure übrig bleibt. Die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ wäre demnach eine Monoäthylresorcyglyoxylsäure, wobei der Wasserstoff selbstverständlich in einem der beiden Resorcinhydroxyle substituirt sein müsste.

Auf die Stellung der Seitenkette zu den Hydroxylen respective zur Hydroxyl- und Äthoxylgruppe werden wir noch zurückkommen und wir gehen jetzt zur Schilderung des zweiten Oxydationsproductes, des bei $152\text{---}154^\circ$ schmelzenden Körpers über, der sich als

Monoäthylresorcyssäure

erwies. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser oder Benzol in Form langer Nadeln aus, deren Schmelzpunkt, wie bereits erwähnt, bei $152\text{---}154^\circ$ liegt.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2402 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5215 g Kohlensäure und 0·1168 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C.	59·21	59·34
H	5·40	5·49

- II. 0·1296 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1658 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_9H_{10}O_4$ für 1 C_2H_5O
C_2H_5O	24·64	24·67

Es lag also hier eine Monoäthylresorcyssäure vor, deren Bildung aus Monoäthylresorcyglyoxyssäure durch weitere Oxydation keiner Erklärung bedarf. Die Substanz lieferte thatsächlich mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid die Fluoresceinreaction und ausserdem konnten wir nachweisen, dass mit Alkohol und Salzsäure ein Ester entsteht, der verseift wieder die Säure vom Schmelzpunkt 152—154° liefert.

Mangel an Substanz und präparative Schwierigkeiten haben es verhindert, dass wir zur entsprechenden Diäthylresorcyssäure und deren Ester gelangten. Die Darstellung dieser Verbindungen wäre von grosser Wichtigkeit für die Bestimmung der Stellung der Carboxylgruppe in der aus dem Diäthylfisetol erhaltenen Monoäthylresorcyssäure. Leider sind aber auch nicht alle drei Resorcyldiäthyläthersäuren bekannt und die Darstellung der noch unbekannteren Äthersäure müsste diesem Studium vorangehen.

Wir können uns also heute noch keineswegs bestimmt über die Stellung der Carboxylgruppe aussprechen, doch glauben wir vermuthen zu dürfen, dass hier Derivate der von Senhofer
(6) (1) (2)
dargestellten γ -Resorcyssäure von Stellung OH COOH OH vorliegen. Zu dieser Vermuthung werden wir von folgenden Erwägungen geleitet. Bei der leichten Zersetzlichkeit des

Fisetins in Protocatechusäure und Resorcin müssen wir uns die Seitenkette im Fisetol als ausserordentlich lose gebunden vorstellen. Die aus dem Fisetol entstehende Resorcylsäure muss consequenterweise die Carboxylgruppe leicht abspalten. Diese Bedingung erfüllt nun die γ besser als die α und β Resorcylsäure. So z. B. liefert sie ¹ in der Kälte mit Bromwasser versetzt, unter Abspaltung von Kohlensäure Bromresorcin.

Mit dieser Stellung würde auch die von uns gemachte Erfahrung übereinstimmen, dass die Monoäthylresorcylsäure aus Diäthylresorcylsäure sich mit Kali und Jodäthyl bei Wasserbadtemperatur nicht alkyliren lässt. Es erinnert dies an das Verhalten der Salicylsäure, deren basisches Kaliumsalz Fölsing² mit Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht hat, ohne dass eine Reaction eingetreten wäre. Diese Erfahrung Fölsing's kann der Eine von uns bestätigen, da er diesen Versuch mit negativem Resultat wiederholt gemacht hat. Es scheint in der That, dass das in der Orthostellung zum Carboxyl befindliche Hydroxyl sich nur sehr schwer alkyliren lässt. Doch halten wir diese Stellungsfrage damit keineswegs für erledigt und wir werden trachten, diese Verhältnisse durch die Darstellung der Diäthylresorcylsäure aus dem Äthylfisetol und deren Vergleich mit den bekannten Resorcyldiäthyläthersäuren experimentell vollkommen klarzustellen.

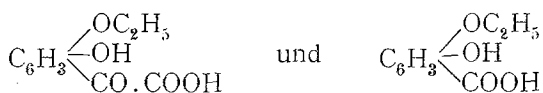
Hinsichtlich der Ausbeute an den beiden Säuren aus dem Äthylfisetol haben wir bereits erwähnt, dass unter den von uns gewählten Verhältnissen $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des Äthylfisetols wiedergewonnen werden kann. Von dem thatsächlich oxydirten Äthylfisetol erhält man 30—40% der theoretisch verlangten Ausbeute an Oxydationsproduct. In dem Gemische der Monoäthylresorcylsäure und der Monoäthylresorcyglyoxylsäure überwiegt, entsprechend dem gelinden Verlaufe der Oxydation letztere Verbindung in überwiegender Masse, so dass die Monoäthylresorcylsäure im Maximum nur 10% des Säuregemenges ausmacht.

¹ Zehenter, Monatshefte für Chemie II, S. 473.

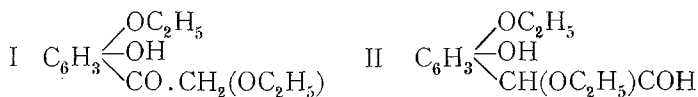
² Fölsing (Dissertation), Freiburg i./B., 1884.

Es ist fast selbstverständlich, dass man die Ausbeute an Monoäthylresorcyssäure erhöhen kann, wenn man mehr Kaliumpermanganat bei der Oxydation anwendet. Bei einer Oxydation mit der dreifachen Menge Permanganat haben wir fast ausschliesslich Monoäthylresorcyssäure erhalten, allerdings in sehr geringer Menge (17% der Theorie).

Die Entstehung der Körper

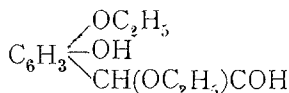


aus dem Äthylfisetol lässt noch keine Entscheidung über die beiden bereits wiederholt erwähnten möglichen Formeln desselben zu, da sich in beiden Fällen die Erklärung ganz ungezwungen gestaltet. Dabei ist aber die bemerkenswerthe Thatsache zu constatiren, dass von den beiden im Äthylfisetol vorhandenen Äthoxylgruppen in den Oxydationsproducten nur eine zum Vorschein kommt, während die andere weg oxydirt wurde. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass im Äthylfisetol eine Äthoxylgruppe in der Seitenkette vorhanden war und dass demgemäss die freie Hydroxylgruppe im Kern sitzt. Dieser Schluss ist unabhängig davon, ob dem Fisetol die Keton- oder die Aldehydformel zukommt. Wir hätten demnach für das Äthylfisetol nur folgende zwei mögliche Formeln zu berücksichtigen:

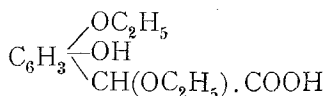


Wir haben versucht, die Frage nach der eigentlichen Formel des Äthylfisetols durch die Behandlung des Oxims mit Essigsäure-Anhydrid zu beantworten. Leider können wir kein positives Resultat verzeichnen, weil die dabei entstehenden Verbindungen bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden konnten. Trotzdem glauben wir schon jetzt mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass die mit I

bezeichnete Ketonformel die richtige sein dürfte. Bedenkt man, dass, wie bereits wiederholt erwähnt, die Oxydation so gelinde verläuft, dass im Minimum $\frac{1}{3}$ des Äthylfisetols wiedergewonnen werden kann, so muss man zunächst aus dem Körper

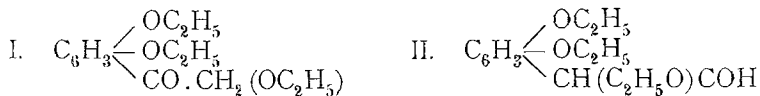


die Bildung einer Säure



erwarten. Diese Säure hätte unmöglich übersehen werden können, weil thatsächlich die Trennung der beiden vorhandenen Säuren fast ohne Mittelfractionen gelingt und in Folge dessen die Anwesenheit einer dritten Säure in dem Gemenge auch in geringer Menge höchst unwahrscheinlich ist. Dabei wollen wir davon absehen, dass man eigentlich entsprechend dem Überwiegen des unoxydirten Äthylfisetols das Entstehen dieser Säure in grösserer Menge hätte erwarten müssen.

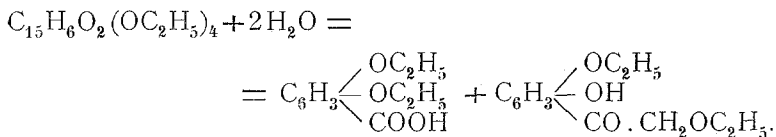
Wir haben ausserdem das Triäthylfisetol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure zu oxydiren versucht, und zwar haben wir genau die theoretisch zur Oxydation der Aldehydgruppe in der Formel II



geforderte Menge des Oxydationsmittels in Anwendung gebracht. Dabei erhielten wir fast nur unverändertes Triäthylfisetol, so dass auch dieser Versuch für die grosse Wahrscheinlichkeit der Formel I für das Diäthylfisetol spricht.

Die beiden Zersetzungsproducte des Äthylfisetins wären somit vollkommen aufgeklärt, und wir können nun dazu schreiten, die daraus für die Constitution des Äthylfisetins, respective des Fisetins selbst zu ziehenden Schlüsse genauer zu betrachten. Die Zersetzung des Äthylfisetins in Diäthyl-

protocatechusäure und Diäthylfisetol geht, wie bereits erwähnt, im Sinne folgender Gleichung vor sich



Die vier im Äthylfisetin nachgewiesenen Äthoxylgruppen finden sich in den beiden Zersetzungsproducten wieder vor. Hingegen enthält das Äthylfisetin weder eine freie Hydroxyl-, noch eine Carboxylgruppe. Es müssen daher sowohl die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure, als auch das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Wenn wir demnach aus den Formeln der Zersetzungsproducte die Formel des Äthylfisetins construiren wollen, so muss die Abspaltung des einen Wassermoleküls zwischen der Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und dem Kernhydroxyl des Diäthylfisetols stattfinden.

Wie man sich nun die Abspaltung des zweiten Wassermoleküls in diesem Schema zu denken hat, um zur richtigen Formel des Tetraäthylfisetins zu gelangen, darüber liegen noch keine sicheren Anhaltspunkte vor und wir möchten uns auch in dieser Beziehung noch nicht aussprechen. Die meisten der möglichen Formeln verlangen das Entstehen von Kohlenstoffbindungen, deren Aufhebung durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur uns unwahrscheinlich erscheint. Wir glauben daher unsere Aufmerksamkeit vorerst solchen Möglichkeiten zuwenden zu sollen, wo durch Abspaltung des zweiten Wassermoleküls keine neue Kohlenstoffbindung stattfindet und erst in zweiter Linie sollen die anderen Eventualitäten berücksichtigt werden.

Jedenfalls ist die Frage nach der Constitution des Fisetins, Quercetins und Rhamnetins mit der richtigen einwurfsfreien Deutung dieser Wasserabspaltung vollkommen aufgeklärt und wir dürfen daher erwarten, dass uns auch weiterhin dieses Arbeitsgebiet gewahrt bleibe.