

Über ein weißes Tetramethyloquercetin

von

J. Herzig,

k. M. k. Akad.

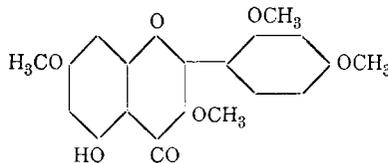
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1912.)

Das, wie in der vorangehenden Arbeit beschrieben, aus dem Pentamethyloquercitrin entstehende Tetramethyloquercetin enthält, nach seinem Verhalten zu schließen, jedenfalls die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe in methyliertem Zustande. Es ist rein weiß zu erhalten und liefert leicht und quantitativ nicht nur mit Kali und Jodmethyl oder Dimethylsulfat, sondern auch, in freiem Zustande, mit Diazomethan das bekannte Pentamethyloquercetin.

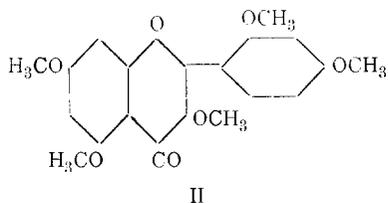
Mit Hilfe des bei dem Studium dieses Körpers erworbenen Tatsachenmaterials konnten auch andere nicht unwichtige Fragen gelöst werden.

Bei der Behandlung von Morin mit Diazomethan wurde seinerzeit¹ neben dem Tetramethylderivat (I) mit orthoständiger freier Hydroxylgruppe auch das Pentamethylmorin (II) nachgewiesen, allerdings in untergeordneter Menge.

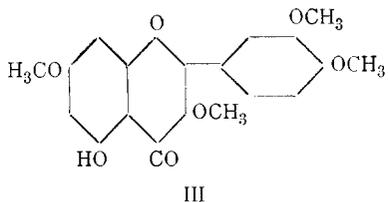


I

¹ Berl. Ber., 42, 155 (1909); Monatshefte für Chemie, 30, 527 (1909).



Da der Körper I sich gegen Diazomethan sehr resistent erwies, blieb nur die Annahme übrig, daß die Bildung von II nicht über die von I geht und daß die in der Substanz I gegen Diazomethan so widerstandsfähige orthoständige Hydroxylgruppe im Morin selbst viel leichter reagiert. Ähnliche Verhältnisse sind dann auch bei der Flavellagsäure¹ konstatiert worden. Ein ganz extremes Verhalten in dieser Richtung zeigt aber das Quercetin. Es liefert mit Diazomethan in ziemlich guter Ausbeute fast nur Pentamethyloquercetin, während das bereits bekannte gelbe Tetramethyloquercetin mit freier orthoständiger Hydroxylgruppe (III) gar nicht nachgewiesen werden kann. Da auch hier der Körper III mit Diazomethan nicht



reagiert, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Bildung des Pentamethyloquercetins über die der Verbindung III geht. Es ist aber außerdem nunmehr gelungen bei der Einwirkung von Diazomethan auf Quercetin neben Pentamethyloquercetin das eben erst aus dem methylierten Quercitrin erhaltene weiße Tetramethyloquercetin mit besetzter orthoständiger Hydroxylgruppe nachzuweisen. Der aus dem Pentamethyloquercitrin entstehende weiße Tetraäther ist also das gesuchte Zwischenprodukt und nicht das gelbe Tetramethyloquercetin III.²

¹ Monatshefte für Chemie, *31*, 819 (1910).

² Es ist wohl wahrscheinlich, daß auch beim Morin in dem Gemisch der Reaktionsprodukte neben der Substanz I und II noch eine dem weißen Tetra-

Damit ist also sicher festgestellt, daß die Behinderung der orthoständigen Hydroxylgruppe gegen die Reaktion mit Diazomethan erst dann eintritt, wenn die anderen Hydroxylgruppen bereits substituiert sind. Man könnte nun versucht sein, auch das Entstehen der Pentamethyläther des Morins und Quercetins mittels Kali und Dimethylsulfat so aufzufassen, daß die zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe nicht zuletzt methyliert wird, so daß auch hier nicht das gelbe Tetramethyloquercetin als Zwischenprodukt auftreten sollte.

Das Pentamethyloquercetin hat nun Waliaschko¹ auch durch weiteres Behandeln eines von ihm dargestellten Trimethyloquercetins mit Kali und Dimethylsulfat erhalten. Aus der oben skizzierten Anschauungsweise würde dann konsequenterweise folgen, daß das Trimethyloquercetin von Waliaschko die orthoständige Hydroxylgruppe bereits methyliert enthalten könnte, ein Umstand, der mein Interesse für diese Verbindung begrifflich erscheinen läßt.

Bei genauer Einhaltung aller von Waliaschko angegebenen Verhältnisse haben wir aber immer nur das schon bekannte gelbe Tetramethyloquercetin bekommen. Dies ist um so auffallender, als auch Wunderlich² das Trimethyloquercetin erhalten hat. Da Herr Waliaschko die Versuche wiederholen will, enthalte ich mich vorläufig jedes Urteiles, möchte aber nur bemerken, daß ich in den Arbeiten von Waliaschko und Wunderlich die hier einzig maßgebende Methoxylbestimmung vermißt habe. Die für das Trimethyloquercetin und dessen Acetylderivat angegebenen Schmelzpunkte sind nahezu gleich den Schmelzpunkten des gelben Tetramethyloquercetins, beziehungsweise des Monoacetylotetramethyloquercetins.

Durch weitere Versuche mit dem gelben Tetramethyloquercetin hat übrigens die Verbindung von Waliaschko an

methyloquercetin analoge Verbindung vorhanden war. Daß sie nicht nachgewiesen werden konnte, ist begrifflich, weil die Hauptmenge (zirka 90%) der Reaktionsprodukte die Verbindung I darstellt und außerdem das Verhalten und die Eigenschaften der zu erwartenden Verbindung noch nicht bekannt sind.

¹ Arch. d. Pharm., 242, 242 (1904).

² Ibid., 246, 247 (1908).

Interesse verloren. Das Verhalten der gelben Tetraalkylo-derivate des Quercetins bei der weiteren Alkylierung mußte nämlich auch aus folgenden Gründen neuerlich studiert werden.

Mit Rücksicht auf Versuche, welche sehr weit zurück datieren (über 20 Jahre) und welche meist mit den Äthyloderivaten und Jodäthyl ausgeführt wurden, galten diese Verbindungen als nicht weiter alkylierbar. Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse kann man nicht ohne weiteres das bei einem Äthylodivat Gefundene auf den Methyläther übertragen und außerdem muß man die Wirkung der Jodalkyle untereinander unterscheiden und die Wirkung dieser von der des Dimethylsulfats getrennt untersuchen. In diesem speziellen Falle kommen aber auch noch andere Umstände hinzu. Beim Studium des Pentamethyloquercetins hat es sich nämlich, wie schon seinerzeit¹ berichtet, gezeigt, daß dieser Körper mit Schwefelsäure, Salzsäure und Kali leicht lösliche additive Verbindungen liefert, welche nur sehr träge durch hydrolytische Spaltung die ursprüngliche Substanz ausscheiden. Es kann jetzt noch hinzugefügt werden, daß bisweilen auch sehr leicht lösliche Hydrate oder vielleicht kolloidale Lösungen dieser Verbindung entstehen, so daß manchmal bei der Herstellung des Pentamethyloquercetins die ganze organische Substanz in Lösung geht und sich erst nach Tagen und Wochen ausscheidet. Das Pentamethyloquercetin und seine atypischen Eigenschaften waren zur Zeit der ersten Quercetinstudien unbekannt und es war daher ganz gut möglich, daß die Bildung dieser Verbindung übersehen wurde, zumal bei nicht stark eingreifender Anwendung des Alkylierungsmittels nur geringe Mengen des Pentamethyloquercetins sich hätten bilden können.

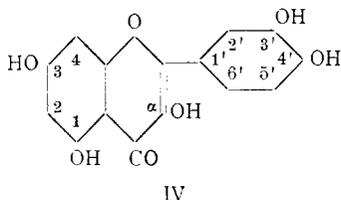
Wie nun aus dem experimentellen Teile zu ersehen sein wird, entsteht tatsächlich bei der weiteren Behandlung des gelben Tetramethyloquercetins mit Kali und Dimethylsulfat, ja sogar mit Kali und Jodmethyl das Pentamethyloquercetin. Allerdings ist andererseits ein quantitativ verschiedener Verlauf der Reaktion bei dem gelben, respektive weißen Tetramethyloquercetin zu verzeichnen.

¹ Berl. Ber., 42, 155 (1909).

Die Behinderung bei der weiteren Methylierung kann daher als charakteristisches Merkmal für die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe nur in bezug auf die Einwirkung von Diazomethan aufrecht bleiben. Bei den anderen Agentien ist nur ein mehr oder weniger bedeutender gradativer Unterschied zu konstatieren.

Bei der Methylierung des Quercitrins mittels Diazomethan tritt intermediär, wie aus der vorhergehenden Arbeit zu ersehen ist, eine sehr intensive Rotfärbung der Lösung ein, welche nach einiger Zeit der gewöhnlichen schwachen Gelbfärbung Platz macht. Aus dem Umstande, daß diese Rotfärbung nicht mehr auftritt, wenn die im Quercetinrest vorhandenen Hydroxylgruppen methyliert sind, kann geschlossen werden, daß diese Reaktion durch die freien Hydroxylgruppen des Quercetinrestes bedingt ist. Tatsächlich tritt bei der Behandlung von Quercetin mit Diazomethan dieselbe intensive Rotfärbung auf wie bei der des Quercitrins. Diese intermediäre Farbenreaktion ist auch sehr deutlich bei der Einwirkung von Diazomethan auf das weiße Tetramethyloquercetin zu konstatieren. Es erweist sich also die in dem aus Pentamethyloquercitrin hergestellten Tetramethyloquercetin vorhandene freie Hydroxylgruppe als reaktionsfähig. Letztere kann im Quercitrin nicht frei vorhanden sein, da sie ja ihr Entstehen der Zersetzung des in bezug auf den Quercetinrest vollkommen methylierten Quercitrins verdankt. Es muß also mit Rücksicht auf diese Reaktion des Quercitrins und des weißen Tetramethyloquercetins außer der Hydroxylgruppe des letzteren noch mindestens eine zweite Hydroxylgruppe des Quercetins zu dieser Farbenreaktion befähigt sein. Bis hierher scheint mir die Schlußfolge vollkommen stringent, wenn man überhaupt einen chemischen Vorgang als Ursache dieser Färbung annehmen will.

Wenn wir nun die Zahl der für diese Färbung in Betracht kommenden Hydroxylgruppen vorerst auf zwei beschränken, so liegt es nahe, eine gewisse Ähnlichkeit in der Stellung dieser Gruppen anzunehmen. Im Quercetin (IV) dürften wohl die beiden Stellungen 1 und α diejenigen sein, von denen man am ehesten ein ähnliches Verhalten erwarten könnte. Die freie Hydroxylgruppe im weißen Tetramethyloquercetin müßte also



die Stellung α besitzen. Wie im experimentellen Teile weiter ausgeführt werden soll, haben Momente ganz anderer Art wieder dahin geführt, für diese Hydroxylgruppe eine der Stellung 1 ähnliche als wahrscheinlich anzusehen, also, die Ähnlichkeit von 1 und α vorausgesetzt, die Stellung α . Das weiße Tetramethyloquercetin müßte demnach 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavonol (α -Oxy-1,3,3',4'-Tetramethoxyflavon) sein.

Die angeführte Schlußfolge scheint nun tatsächlich auf den richtigen Weg geführt zu haben und dadurch gewinnen einzelne an sich unsichere Glieder dieser Reihe von Annahmen wieder an Wahrscheinlichkeit. Das 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavonol ist, wie ich nachträglich konstatieren konnte, von Kostanecki, Lampe und Tambor¹ bei Gelegenheit der Synthese des Quercetins als Zwischenprodukt erhalten und sehr kurz beschrieben worden. Der dort angegebene Schmelzpunkt 197 bis 198° ist nahezu identisch mit dem von uns konstatierten (195 bis 198°). Leider konnte Herr Prof. Tambor mir das Präparat nicht zur Verfügung stellen, so daß vergleichende Versuche unterbleiben mußten. Die Identität beider Verbindungen ist wohl trotzdem schon jetzt als sehr wahrscheinlich zu betrachten.

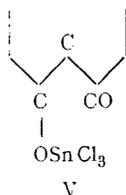
Als Konsequenz der oben erwähnten, nunmehr wahrscheinlichen Annahmen erscheint die Forderung eines innigen Zusammenhanges zwischen der intermediären Rotfärbung und der noch vorhandenen Methylierbarkeit der betreffenden Hydroxylgruppe mittels Diazomethan, so daß das Ausbleiben der einen Reaktion auch das Nichteintreten der anderen involviert. Das gelbe Tetramethyloquercetin III enthält zwar die orthoständige Hydroxylgruppe, ist aber nicht weiter methylier-

¹ Berl. Ber., 37, 1402 (1904).

bar und zeigt daher auch gar keine Rotfärbung. Morin liefert mit Diazomethan hauptsächlich den Tetraäther I, in welchem wieder die nicht reaktionsfähige orthoständige Hydroxylgruppe auftritt und reagiert dementsprechend tatsächlich auch viel weniger intensiv in bezug auf Rotfärbung als das Quercetin, in welchem beide Hydroxylgruppen (1 und α) zur Methylierung und Rotfärbung befähigt sind. Fisetin, welches überhaupt keine Hydroxylgruppe in 1 besitzt, liefert eine viel schwächere Rotfärbung als das Quercetin.

Was nun die Ursache der Rotfärbung anlangt, so hat sie sich bisher der experimentellen Aufklärung vollkommen entzogen. Man könnte an eine primäre Addition von Diazomethan an eine doppelte Bindung¹ oder an eine Hydroxylgruppe, letztere mit oder ohne Zuhilfenahme einer Carbonylgruppe, denken. Diese additionelle Verbindung würde sich aber in weiterer Folge unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung der Methoxylgruppe langsam zersetzen. Für jede derartige additionelle Verbindung gibt es einige Konfigurationsmöglichkeiten, andererseits fehlt aber vorläufig jeder Anhaltspunkt für die Beurteilung dieser Eventualitäten, so daß die Diskussion hierüber verschoben werden muß.

Ich möchte zum Schlusse noch eines Kriteriums für die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe gedenken, welches in der Beobachtung von Pfeiffer² gegeben war, wonach diese mit Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung bei Wasserbadtemperatur Substitutionsprodukte vom Typus V



liefert, während die Oxyketone mit anderen als orthoständigen Hydroxylgruppen unter den gleichen Umständen nur Additions-

¹ Analoga sind von Pechmann wiederholt beobachtet worden.

² Ann. chem. Pharm., 383, 92 (1911); Berl. Ber., 44, 2653 (1911).

produkte liefern, und zwar entweder $[\text{Oxyketon}]_2\text{SnCl}_4$ oder $[\text{Oxyketon}]\text{SnCl}_4$. Die Zinndoppelsalze von Xanthon- und Flavonderivaten habe ich schon früher, allerdings nach einer anderen Methode, dargestellt und einzelne Beobachtungen sogar schon publiziert.¹ Im Einverständnis mit Herrn Prof. Pfeiffer habe ich nunmehr seine Darstellungsweise auf die mir momentan zur Verfügung stehenden Derivate dieser Körperklassen angewendet und die Regel von Pfeiffer in allen Fällen bestätigt gefunden.

In bezug auf die Analogie mit den Farblacken muß ich allerdings hervorheben, daß selbst die durch Substitution von SnCl_3 entstehenden Zinnverbindungen sehr labil sind. Sie zersetzen sich sehr leicht schon mit kaltem Wasser und bei der Zinnverbindung des gelben Tetramethyloquercetins konnte nach der Zersetzung mit Wasser das Tetramethyloquercetin aus dem Rückstand mittels Alkohols mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt extrahiert werden.

Experimenteller Teil.²

I. Einwirkung von Diazomethan auf Quercetin.

Versuch I. Die ersten Partien des Diazomethans reagierten sehr heftig, es entstand sehr bald eine intensive Rotfärbung, welche nach einiger Zeit ganz verschwand, so daß die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigte. In diesem Stadium war beim Überdestillieren ein deutlicher Überschuß von Diazomethan zu konstatieren. Der Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers war in Wasser nahezu ganz löslich und nur eine minimale Menge organischer Substanz blieb ungelöst zurück. Nach Monaten (während der Sommerferien blieb die Lösung unbeachtet stehen) zeigte das Reaktionsgemisch eine Ausscheidung von weißen Krystallen, welche, gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 149 bis 151° besaßen. Die Ausbeute war 1·3 g aus 5 g. Der

¹ Berl. Ber., 41, 3894 (1908).

² Von Paula Böttcher.

Mischschmelzpunkt mit reinem Pentamethyloquercetin zeigte keine Depression.

Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle ausgeschieden hatten, gab an Äther nichts ab und ließ sich ohne jede Ausscheidung vollkommen eindampfen. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zur Isolierung der im Trockenrückstand enthaltenen organischen Substanz wurde derselbe, da die Anwesenheit eines Hydrates wahrscheinlich war, mit konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise angerührt und dann vorsichtig unter Kühlung Wasser hinzugefügt. Dabei schieden sich Krystalle aus, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, ihren Schmelzpunkt konstant bei 193 bis 196° zeigten. Der Mischschmelzpunkt mit dem weißen Tetramethyloquercetin ergab keine Depression.

Versuch II. 5 g Quercetin wurden neuerdings der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Es trat wieder Rotfärbung ein, aber nach der Aufhellung war diesmal kein Überschuß an Diazomethan zu konstatieren. Bei neuerlichem Hinzufügen der ätherischen Diazomethanlösung trat neuerdings Rotfärbung auf, welche sehr bald verschwand. Nunmehr war auch nach 24 Stunden überschüssiges Diazomethan vorhanden und das Hinzufügen einer frischen Diazomethanlösung bewirkte keine Rotfärbung mehr. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser blieb eine größere Menge (2·5 g) ungelöst zurück, welche sich als Pentamethyloquercetin erwies. Die wässrige Lösung schied nach 8 Tagen wieder 0·7 g Pentamethyloquercetin aus. Die Lösung wurde nun, nachdem in der Ausscheidung ein Stillstand eingetreten war, auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich nur eine minimale Menge (0·3 g) ausschied. Wie bei Versuch I konnte auch hier mittels Schwefelsäure aus dem Abdampfrückstand das weiße Tetramethyloquercetin mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkte gewonnen werden.

Es ist also einwandfrei die Bildung von Penta- und weißem Tetramethyloquercetin nachgewiesen. Die Ursache der eigentümlichen, bei der Aufarbeitung auftretenden Erscheinungen wird wohl in der leichten, von bisher unbekanntem Umständen

abhängigen Bildung löslicher Hydrate¹ zu suchen sein. Ob nicht kolloidale Lösungen der Substanzen selbst oder ihrer Hydrate vorliegen, konnte mit Sicherheit nicht eruiert werden. Von den reinen Verbindungen ausgehend, ist bisher die Bildung leicht löslicher Hydrate oder kolloidaler Lösungen nicht realisierbar gewesen.

II. 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavonol.

Wie in der vorangehenden Arbeit schon erwähnt, entsteht bei der Zersetzung des methylierten Quercitrins eine Verbindung, welche nahezu weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 195 bis 198° liefert und die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$ besitzt. Die Resultate bei der Elementaranalyse waren folgende:

0·2348 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5487 g CO_2 und 0·1102 g H_2O .

Gef. C 63·73, H 5·25

$C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$ Ber. C 63·69, H 5·03.

Monoacetylottetramethyloquercetin.

In üblicher Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in weißen Nadeln, welche bei 160 bis 163° konstant schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgendes Resultat:

0·2385 g Substanz gaben 0·5528 g CO_2 und 0·1115 g H_2O . — 0·1705 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3935 g AgJ. — 0·3042 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 7·30 cm^3 KOH vom Titre 0·00562 g KOH.

Gef. 63·21 C, 5·19 H, 30·46 OCH_3 , 10·36 $CO.CH_3$.

$C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$ Ber. 63·00 C, 5·00 H, 31·00 OCH_3 , 10·75 $CO.CH_3$.

¹ In bezug auf Hydratbildung bei den Flavonolen mögen ältere, vor ungefähr 20 Jahren ausgeführte Versuche erwähnt werden, welche bisher, mangels einer passenden Gelegenheit, noch nicht publiziert wurden. Quercetin krystallisiert mit 2 Molekülen H_2O und ist wasserfrei in Äther nahezu unlöslich. In Schwefelsäure kalt gelöst und auf Eis gegossen, scheidet es sich aus und ist in Äther leicht löslich. Der Äther hinterläßt eine Substanz, welche im Vakuum konstant wird und bei 100° 10·35, respektive 10·17% H_2O verliert ($C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ verlangt 10·65% H_2O). Beim Fisetin liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor: Gef. 5·56% H_2O ; berechn. f. $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ 5·92% H_2O . H.

Überführung des 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavonols in Pentamethyloquercetin.

Mit Diazomethan behandelt, liefert das weiße Tetramethyloquercetin sehr leicht und in guter Ausbeute das Pentamethyloquercetin. Dabei tritt intermediär eine ähnliche, wenn auch nicht so intensive Rotfärbung auf wie beim Methylieren des Quercetins.

Ebenso leicht und einfach gestaltet sich die weitere Methylierung bei Anwendung von Kali und Jodmethyl oder Kali und Dimethylsulfat. In beiden Fällen konnte das Pentamethyloquercetin in relativ guter Ausbeute mit dem richtigen Schmelz- und Mischschmelzpunkt erhalten werden und ist dabei unverändertes Ausgangsmaterial nicht beobachtet worden.

Wir haben bis jetzt das 1,3,3',4'-Tetramethyloflavonol als weiß bezeichnet, aber wir müssen auf diesen Punkt noch näher eingehen. Man bekommt zwar die Substanz bisweilen aus Alkohol in rein weißen Krystallen, aber die Tendenz zur Gelbfärbung ist deutlich wahrnehmbar. Ein gelbstichiges Präparat wird beim Umkrystallisieren in der Regel intensiver gelb gefärbt und nur in einem Falle konnte bis jetzt ein Zurückgehen der Gelbfärbung beim Umkrystallisieren beobachtet werden. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in hellgelben Nadeln aus und aus alkalischer Lösung wird sie mittels Kohlensäure mehr oder weniger gelb gefällt. Kostanecki, Lampe und Tambor¹ beschreiben ihre Verbindung als hellgelb.

Zur Erklärung des Entstehens dieser Gelbfärbung kann man an einen minimalen Alkaligehalt der Krystalle (aus dem Glas oder der Tierkohle stammend) oder an die katalytische Wirkung einer minimalen, nicht nachweisbaren Alkalimenge denken. Bei näherer Überlegung läßt sich die erste Erklärungsweise nicht aufrecht halten, während die letztere zweifelhaft erscheint. Jedenfalls müssen aber noch andere Umstände maßgebend sein, wie z. B. die Dauer des Kochens beim Umkrystallisieren, die Dauer der Abkühlung und verschiedene andere nicht leicht kontrollierbare Momente.

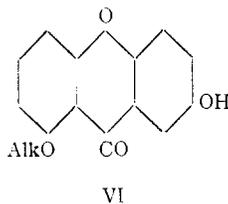
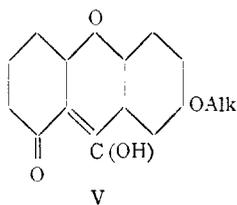
¹ L. c.

Präparate verschiedenen Aussehens (weiß, gelblichweiß, gelb) schmelzen bei derselben Temperatur (195 bis 198°) und auch durch die Analyse ist kein Unterschied nachweisbar.

Daß der Schmelzpunkt trotz des verschiedenen Aussehens konstant bleibt, ist durch die Tatsache bedingt, daß die Substanz sich unterhalb der Schmelztemperatur deutlich gelblich färbt und bei 195 bis 198° eine intensiv gelbe Schmelze liefert.¹ Sie erstarrt beim Abkühlen vollkommen, aber die Färbung geht ganz zurück. Nach dem Erstarren und Pulverisieren war keine Farbdifferenz gegen das nahezu weiße Ausgangsmaterial zu konstatieren. Der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz liegt, wie vor dem Schmelzen und Erstarren, bei 195 bis 198°. Als wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, möchte ich anführen, daß auch die Farbe der durch Umkrystallisieren erhaltenen gelben Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber stetig zurückgeht.

Es scheinen also zwei verschiedene (wahrscheinlich strukturisomere) Substanzen vorzuliegen, von denen die eine bei höherer, die andere bei niedriger Temperatur die stabilere darstellt. Die beim Umkrystallisieren erhaltenen Produkte können als Gemische der weißen und der durch Umwandlung entstandenen gelben Form betrachtet werden.

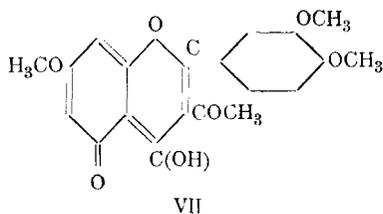
Vergleicht man das Verhalten des 7-Alkyloexanthons, dem schon 1891 von Herzig die chinoide Struktur V zuerkannt wurde, mit dem des 1-Alkyloexanthons VI auf der einen, das des gelben Tetramethyloquercetins mit dem des weißen Tetramethyloquercetins auf der anderen Seite, so bemerkt man, daß bei den Euxanthonderivaten



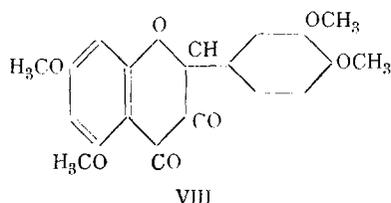
¹ Ein vergleichender Versuch zeigte, daß die Färbung viel intensiver war als die, welche die Schmelze des bei gewöhnlicher Temperatur gelben Tetramethyloquercetins (1-Oxy-3,3',4'- α -Tetramethoxyflavonol) zeigt.

die Unterschiede viel stärker und prägnanter auftreten. Dort ist der Äther mit besetzter orthoständiger Hydroxylgruppe rein weiß, beim Quercetin weiß mit der sichtbaren Tendenz zur Gelbfärbung; beim weißen Euxanthonäther wurde ein Kaliumsalz¹ erhalten, welches als hydrolytisch nur sehr wenig spaltbar sich erwies, beim entsprechenden Quercetinderivate konnte zwar die Auflösung in Kali bewerkstelligt werden, aber das Kaliumsalz war schon nach einmaligem Umkrystallisieren, nach dem Kaliumgehalt zu schließen, bis zu 80% hydrolytisch gespalten. In bezug auf die Addition von Salzsäure verhalten sich beide Verbindungen gleich, aber während die Verbindung des weißen 1-Alkyloeuxanths bei 100° Salzsäure abgibt und die chlorfreie Substanz weiß zurückbleibt, erhält man beim entsprechenden Quercetinderivat zwar ein chlorfreies, aber gelbliches Produkt. Ein neuerlich angestellter Versuch zeigte außerdem, daß beim Schmelzen des 1-Methyloeuxanths keine oder höchstens nur eine sehr minimale Gelbfärbung auftritt.

Angesichts aller dieser Umstände liegt der Gedanke sehr nahe, daß die freien Hydroxylgruppen im gelben und in dem weißen Tetramethyloquercetin in bezug auf ihre Stellung eine größere Ähnlichkeit miteinander aufweisen müßten als die beiden Hydroxylgruppen des Euxanths. Wir gelangen so, wie in der Einleitung von anderen Gesichtspunkten aus, wieder dazu, die Stellungen 1 und α als die wahrscheinlichsten zu betrachten, zumal in beiden Fällen ähnliche chinoide Strukturmöglichkeiten vorliegen (VII und VIII).



¹ Berl. Ber., 41, 3894 (1908).



III. Verhalten des gelben Tetramethyloquercetin.

1. Gegen Kali und Dimethylsulfat.

Das Tetramethyloquercetin wurde dreimal mit je 6 Molekülen KOH und der entsprechenden Menge Dimethylsulfat behandelt. Im Reaktionsprodukt war neben Penta- auch unverändertes Tetramethyloquercetin nachweisbar. Letzteres ist in Alkohol sehr schwer löslich und infolgedessen leicht vom Pentamethyloquercetin zu trennen. Die Menge des unveränderten Ausgangsmaterials wurde gewogen, weil damit ein Maß für den Verlauf der Reaktion gegeben war. Aus 3 g wurden 0·3 g unverändert wiedergewonnen, so daß sich mindestens 10% der Substanz trotz des bedeutenden Überschusses an Kali und Dimethylsulfat der Reaktion entzogen hatten. Das Pentamethyloquercetin wurde in guter Ausbeute mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt gewonnen. Aus den schon oft erwähnten Gründen ist es auch nicht annähernd quantitativ zu erhalten.

2. Gegen Kali und Jodmethyl.

Die Mengenverhältnisse waren mutatis mutandis dieselben wie bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat. Aus 3 g sind 0·5 g Ausgangsmaterial wieder- und 1·3 g reines Pentamethyloquercetin gewonnen worden.

3. Gegen Diazomethan.

2·04 g wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung übergossen. Es trat gar keine Färbung auf, ebensowenig war eine sichtbare Stickstoffentwicklung zu konstatieren. Nach 48 Stunden wurde der Äther abdestilliert (Überschuß an Diazomethan) und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Es

resultierten 1·96 g eines Körpers vom Habitus des Ausgangsmaterials mit dem Schmelzpunkt 156 bis 159°. Mischschmelzpunkt mit gelbem Tetramethyloquercetin 155 bis 158°, mit Pentamethyloquercetin 133 bis 145°. Der Trockenrückstand des Alkohols wog nach dem Absaugen der oben erwähnten 1·96 g bei 100° nur 0·04 g.

IV. Zinndoppelsalze nach Pfeiffer.

In bezug auf die Darstellung sei allgemein bemerkt, daß in jedem Falle 1 Molekül der Verbindung, in Benzol gelöst, und 2 Moleküle Zinnchlorid, in zehnpromzentiger benzolischer Lösung, in Reaktion gebracht wurden. Das Gemisch der beiden Lösungen wurde gegen 2 Stunden auf den Wasserbade gekocht. Die Doppelverbindungen schieden sich mehr oder weniger krystalinisch aus und konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in Benzol, nach dem Absaugen, mit diesem bis zum Verschwinden der Zinnreaktion gewaschen werden. Ein Umkrystallisieren war bei der Unlöslichkeit und leichten Zersetzlichkeit dieser Substanzen nicht gut möglich.

Die Analyse anlangend, sind die Doppelverbindungen mit Wasser in der Kälte zersetzt, der Niederschlag filtriert, im Filtrat das Chlor und im Niederschlag das Zinn quantitativ bestimmt worden.

7-Methyloeuxanthon.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgendes:

0·3624 g Substanz gaben 0·1143 g SnO₂ und 0·3261 g AgCl.

Gef. 24·83 Sn, 22·28 Cl,

C₁₄H₉O₄SnCl₃ Ber. 25·43 Sn, 22·86 Cl.

Wie zu erwarten war, liegt ein Substitutionsprodukt vor. Die Additionsprodukte C₁₄H₁₀O₄·SnCl₄ und (C₁₄H₁₀O₄)₂SnCl₄ verlangen 23·6 Sn und 28·2 Cl, beziehungsweise 15·9 Sn und 18·9 Cl.

Gelbes Tetramethyloquercetin.

Die Analysenresultate der bei 100° getrockneten Substanz waren folgende:

0·3373 g Substanz gaben 0·0825 g SnO₂ und 0·2476 g AgCl. — 0·3287 g Substanz gaben 0·0842 g SnO₂.

Gef. 19·26, 20·17 Sn, 18·17 Cl,

C₁₉H₁₇O₇SnCl₃ Ber. 20·36 Sn, 18·29 Cl.

Also wieder ein Substitutionsprodukt. C₁₉H₁₈O₇SnCl₄ und (C₁₉H₁₈O₇)₂SnCl₄ erfordern 19·1 Sn und 22·9 Cl, beziehungsweise 12·1 Sn und 14·5 Cl.

Aus dem bei der Zersetzung mit Wasser zurückbleibenden unlöslichen Produkte ist durch einfache Extraktion mit Alkohol das Tetramethyloquercetin in ziemlich guter Ausbeute wieder gewonnen worden. Ein zweiter gleichartiger Versuch ergab qualitativ das gleiche Resultat, aber die Quantität des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials war nicht so befriedigend. Es scheint in dieser Beziehung die Art (ob mit oder ohne Filtrierpapier) und die Dauer der Extraktion eine Rolle zu spielen, doch sollen darüber noch weitere Versuche Aufschluß geben.

Weißes Tetramethyloquercetin.

Die Analyse der Doppelverbindung dieser Substanz machte größere Schwierigkeiten, weil nach dem Zersetzen mit Wasser das Filtrat immer gelb war und der Niederschlag sich auch sehr schlecht auswaschen ließ. Ich habe es daher vorgezogen, die Zinn- und Chlorbestimmung nicht in ein und derselben Substanzmenge, sondern getrennt vorzunehmen. Die mit der bei 100° getrockneten Verbindung bei der Analyse erhaltenen Werte waren:

0·3065 g Substanz gaben 0·0467 g SnO₂. — 0·3067 g Substanz gaben 0·0480 g SnO₂. — 0·4863 g Substanz gaben 0·2707 g AgCl.

Gef. 11·99, 12·32 Sn, 13·78 Cl,

(C₁₉H₁₈O₇)₂SnCl₄ Ber. 12·13 Sn, 14·54 Cl,

C₁₉H₁₈O₇·SnCl₄ verlangt 19·1 Sn und 22·9 Cl; C₁₉H₁₇O₇SnCl₃ erfordert 20·36 Sn und 18·29 Cl.

Beim Pentamethyloquercetin ist nach den analytischen Daten ein Substitutionsprodukt unter Abspaltung von Chlor-methyl entstanden, während beim Pentamethylomorin ein Additionsprodukt sich bildet. Die Isolierung des Tetramethylo-

quercetins aus dem Substitutionsprodukt des Pentamethyloquercetins wollte mir aber nicht gelingen, so daß diese Versuche wiederholt und erst nach vollkommener Klarstellung der Verhältnisse publiziert werden sollen.

Nach einer gütigen brieflichen Mitteilung von Prof. Pfeiffer hat auch er schon vor einiger Zeit eine Substitution unter Abspaltung von Chlormethyl beobachtet, und zwar beim Alizarindimethyläther.
