©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Morin und die Constitution der Flavon- und Flavonolderivate

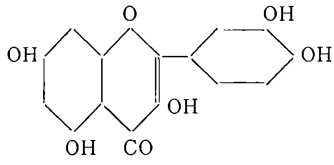
J. Herzig.

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

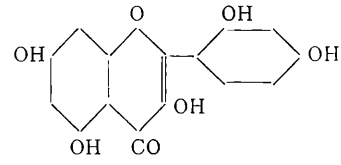
Schon vor einiger Zeit[1] habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass mit der Entscheidung über die unsichere Formel des Morins ($C_{13}H_8O_6$ oder $C_{15}H_{10}O_7$) möglicherweise die Constitution dieses Körpers gegeben sein wird, da es dann entweder ein Isomeres des Maclurins oder ein Analogon des Quercetins sein könnte. Allerdings müsste auch sonst ein analoges Verhalten constatirt werden.

Seither hat W. G. Perkin[2] durch das Studium der Halogenwasserstoff-Verbindungen die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Morin wahrscheinlich gemacht.

Perkin[3] hat aber das Studium des Morins noch weiter fortgesetzt und kommt zu dem Resultate, dass er dem Morin eine dem Quercetin vollkommen analoge Constitutionsformel ertheilt.



Quercetin



Morin

Unterdessen habe ich mit einigen Unterbrechungen das Studium dieser Substanz weiter verfolgt und möchte das Resultat desselben der Öffentlichkeit übergeben. Vorerst muss ich aber zum besseren Verständniss der weiteren Betrachtungen einige

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 683.

[2] Transact. of the Chemical Soc. 1895, 649.

[3] Transact. of the Chemical Soc. 1896, 792.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

allgemeine Thatsachen vorausschicken, respective wieder in Erinnerung bringen.

Die Erkenntniss der Constitution der Flavonolderivate geht logisch von dem bestbekannten Körper dieser Classe, dem Fisetin, aus, und können wir dabei den Analogieschluss von den ähnlichen Eigenschaften auf die gleiche Configuration nicht entbehren. Ganz besonders muss betont werden, dass der Rest der Glycolsäure nur beim Fisetin von mir nachgewiesen wurde. In allen anderen Fällen hingegen ist die Bildung der Glycolsäure bei der Zersetzung mit Alkalien nur per analogiam erschlossen worden. Die bereits in einige Handbücher übergegangene Angabe, dass Quercetin u. s. w. bei dem Abbau mittelst Alkali unter Anderem auch Glycolsäure liefern, ist also unrichtig.

Bei den bisher von mir untersuchten Flavonolderivaten fällt dieses kleine hypothetische Moment in der Beweisführung nicht so sehr ins Gewicht, weil in der That die Analogie in dem Verhalten dieses Körpers und dem Fisetin eine so weitgehende ist, dass hier derartige Schlüsse vollkommen berechtigt erscheinen.

Ganz anders steht die Sache aber beim Morin, und ich muss gestehen, dass selbst die Arbeit von Perkin zur Vermehrung der Fälle ähnlichen Verhaltens nicht eben viel beigetragen hat. Hingegen kann man eine Reihe von Reactionen namhaft machen, in welchen das Morin und die Flavonolderivate ganz verschiedene Eigenschaften zeigen.

In erster Linie wäre hier das äussere Aussehen der Substanzen zu nennen. Während die bisher studirten Flavonolderivate gelb sind, kann man das Morin mit der grössten Leichtigkeit fast weiss erhalten. Dies ist mir auf verschiedene Weise gelungen, und zwar entweder durch consequentes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mit Hilfe von Thierkohle oder noch leichter durch Behandeln mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff und nachheriges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Auch der Weg durch die Halogenwasserstoffverbindung liefert ein fast weisses Präparat.[1]

[1] Zu diesen Versuchen bin ich durch die Thatsache angeregt worden, dass ein Morin, welches im Nachlasse weiland Prof. Benedikt's gefunden wurde, nahezu weiss war.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

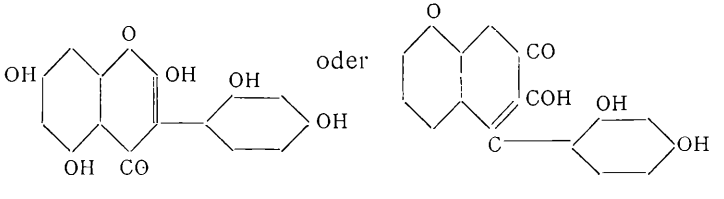
Merkwürdigerweise ergab ein Färbeversuch von Dr. L. Schnell[1] weder qualitativ noch quantitativ einen Unterschied zwischen dem Färbevermögen des gelben Morins von Geigy und des von mir dargestellten fast weissen Präparates.

Eine weitere Ausnahme in dem Verhalten bildet das Morin insofern, als es nicht möglich ist ein krystallinisches Acetylderivat zu erhalten, während bei den Quercetinderivaten die entsprechenden Producte sehr gut krystallisiren. Die Krystallisationsfähigkeit ist so eminent, dass der Weg der Reinigung durch die Acetylderivate von mir sehr häufig in Anwendung gebracht wurde.

Alle gut studirten Flavonolkörper liefern mit Brom in Eisessig Bibromderivate, das Morin dagegen ein Tetrabromproduct. Ausserdem sind bei den Flavonolen die Bromderivate viel intensiver gelb gefärbt als die Substanzen selbst, beim Morin aber ist das Tetrabromproduct nahezu farblos zu erhalten.

Endlich kennen wir beim Morin eine sehr interessante Reaction, die bisher bei den Quercetinderivaten noch nie beobachtet wurde. Morin gibt mit Brom in alkoholischer Lösung behandelt den Äthyläther des Tetrabrommorins, während Quercetin bei dieser Reaction keine greifbaren krystallinischen Producte liefert, vielmehr einer tiefgehenden Zersetzung zu unterliegen scheint.

Die eben erwähnten Differenzen im Verhalten können wie immer beurtheilt werden, aber jedenfalls mahnen sie zu einer grösseren Vorsicht, zumal auch beim Morin der Rest der Glycolsäure nicht nachgewiesen wurde und ausserdem eine ganze Reihe von Constitutionsformeln den bisher beim Morin gefundenen Thatsachen Genüge leisten, wie z. B.

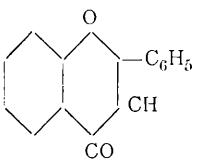


©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

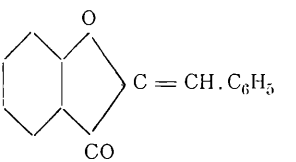
Es entsteht hier zum ersten Mal bei dem analytischen Studium der natürlichen gelben Farbstoffe die Frage, ob wir denn überhaupt berechtigt sind, von Körpern, die bei gleichartiger Configuration doch verschiedene Phenol- und Säurereste enthalten, eine vollkommene Ähnlichkeit im Verhalten vorauszusetzen. Präciser gefasst, handelt es sich bei dieser Frage um eine chemische Charakterisirung der Flavonolderivate, aus welcher zu ersehen sein müsste, welche Eigenschaften dieser Körperclasse als bleibende zukommen müssen, zum Unterschied von den Reactionen, die nur von der Natur des Phenol- und Säurerestes abhängig sind.

Die Beantwortung dieser Frage ist bei den Flavonderivaten beinahe noch dringender als bei den Flavonolabkömmlingen. Hier sind in der letzten Zeit von Friedländer[1] und seinen Schülern auf synthetischem Wege zahlreiche Körper dargestellt worden, die sie als nach Schema I constituirt betrachten, obwohl sie sich untereinander sehr verschieden verhalten und auch dem typischen Flavonkörper, dem Chrysin, gegenüber bedeutende Differenzen aufweisen. Diesen Umstand macht auch Kostanecki[2] gegen die Auffassung von Friedländer geltend, und erachtet diese Substanzen als im Sinne des Schemas II zusammengesetzt, dessen Möglichkeit übrigens auch Friedländer in Erwägung gezogen hat.

I.



II.



Obwohl ich mich nun subjectiv mehr der Anschauung Friedländer's nähern möchte, so muss man doch constatiren, dass beide Auffassungen nicht genügend gestützt sind, und dass hier wie bei den Flavonolderivaten die leider sehr mangelhafte chemische Charakterisirung der Flavonderivate Ursache der Unsicherheit ist.

---

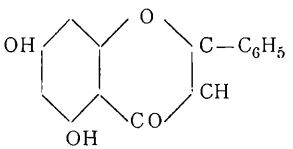
[1] Berl. Ber. XXIX, 878, 1751, 2430.

[2] Berl. Ber. XXIX, 1886.

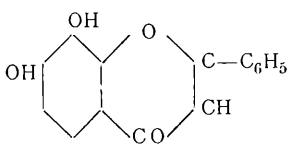
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Was nun zunächst die Differenzen der Körper im Verhalten untereinander betrifft, so besteht diese Schwierigkeit gleichmässig für beide Auffassungen, und wir haben uns daher nur mit dem Verhältniss der Substanzen zum Chrysin zu befassen.

Der typische Repräsentant der Flavonkörper ist nämlich das Chrysin. Durch die schönen exacten Arbeiten von Picard[1] und deren Deutung durch v. Kostanecki[2] ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass demselben folgende Constitution zukommt.



Als Hauptstützen dieser Formel sind zu nennen: die Analogie im Verhalten mit den Xanthonderivaten und die glatte fast quantitative Zersetzung in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure bei der Einwirkung von Alkalien. Daneben entsteht secundär und in geringer Menge Acetophenon, und gerade dieser secundären Reaction legen die genannten beiden Autoren bei ihrer Beweisführung einen grossen Werth bei. Hier setzt auch die Auffassung von Friedländer ein, insofern, als er bei seinem angeblichen Dioxyflavon



noch mehr (12—14%) Acetophenon nachweisen konnte, als es seinerzeit Picard (5—6%) beim Chrysin gelungen war.

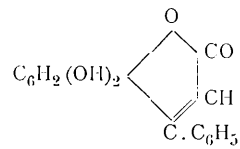
Diese Beweisführung wäre richtig, wenn die Bildung des Acetophenons eine glatte, fast quantitativ verlaufende wäre und wenn alle oder fast alle synthetisch dargestellten Körper Friedländer's Acetophenon liefern würden. Beides scheint nun nicht der Fall zu sein. Bei der secundären Natur dieser Reaction kann man sich zur Noth die Bildung von Acetophenon auch nach

[1] Berl. Ber. VI, 884 und 1160; VII, 888 und 1485; X, 176.
Berl. Ber. XXVI, 2901.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dem anderen Schema erklären. Die Beobachtung von Friedländer bei dem Dioxyflavon steht aber ausserdem ganz vereinzelt da, ja derselbe Autor erwähnt sogar beim vermeintlichen Flavon[1] ausdrücklich, dass Acetophenon bei der Einwirkung von Alkalien nicht nachgewiesen werden konnte. Ich bin mir über den Werth auch nur eines positiven Resultates vollkommen klar, allein das negative Ergebniss zeigt doch immerhin, dass diese Bildung als untrügliches charakteristisches Merkmal der Flavonderivate nicht verwendet werden kann und darf.

Dies könnte übrigens, allgemein betrachtet, schon deshalb nicht geschehen, weil Ciamician und Silber[2] bei einem isomeren Körper, dem *m*-Dioxyphenylcumarin



auch Acetophenon bei der Zersetzung mit Kali nachweisen konnten.

Man könnte nun versucht sein, die glatte Zersetzung in Phenol, aromatische Säure und Essigsäure als typische für die Flavonderivate giltige Reactionen anzusehen. Leider liegt in dieser Richtung weder von Seiten Friedländer's noch v Kostanecki's genügendes experimentelles Material vor. Auch das Studium der Alkylderivate dieser Körper und deren Zersetzung ist kaum noch begonnen worden.

Wir sehen uns daher Mangels jeder festen chemischen Charakterisirung ausser Stande, in Fällen, wo uns die vollkommene Analogie im Stich lässt, eine Entscheidung zu treffen.

Vorsichtiger und exacter ist es daher jedenfalls, nur diejenigen Körper als Flavonol-, respective Flavonderivate zu betrachten, bei welchen eine grosse Ähnlichkeit in ihrem Habitus, in ihren wichtigsten Reactionen mit dem Fisetin, respective Chrysin vorliegt. Von diesem Standpunkt aus wären

---

[1] Berl. Ber. XXX. 1077.
[2] Berl. Ber. XXVII, 409.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

vorläufig weder die Körper von Friedländer als Flavonabkömmlinge,[1] noch das Morin als Flavonolderivat zu betrachten.

Ich bin mir der aprioristischen Einseitigkeit dieses Standpunktes sehr wohl bewusst, und halte sogar eine gewisse Variabilität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper dieser Classen als sehr wahrscheinlich. Die vollkommene Analogie als Princip ist für mich also nur ein Nothbehelf, welchen ich sofort aufzugeben bereit bin, wenn mir ein sicheres Mittel in die Hand gegeben wird, um auf andere Merkmale hin eine Substanz als Flavon- und Flavonolderivat erkennen zu können.

Dieser Standpunkt ist aber auch für die weitere Erkenntniss der Constitution der einschlägigen Körper sehr heilsam, insofern als er bei den Fachgenossen nicht das Gefühl aufkommen lässt, als ob man es hier mit einem abgeschlossenen fertigen Gebiet zu thun hätte. Die Verhältnisse sind hier im Gegentheil verworrener denn je, und es ist daher Gelegenheit geboten, sehr viel und sehr tüchtige wissenschaftliche Arbeit zu leisten.

Was den experimentellen Theil betrifft, so habe ich mich sehr eingehend mit der Aufklärung der merkwürdigen, schon von Benedikt und Hazura[2] beobachteten Bromirung in alkoholischer Lösung beschäftigt. Die genannten Forscher haben auf Grund der Elementaranalyse den dabei entstehenden Körper als den Äthyläther des Tetrabrommorins erkannt. Seither hat Perkin[3] in dieser Substanz auch die Äthoxylbestimmung gemacht, und ich kann sein Resultat nur bestätigen.

0·517 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1750 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5), 2H_2O$
C_2H_5O	6·49	6·67

[1] Aus meinem Schweigen über die diesen Körpern von Kostanecki ertheilten Constitutionsformeln ist, wie aus dem Früheren ersichtlich, nicht der Schluss zu ziehen, dass ich dieselben als erwiesen betrachte, wohl aber halte ich die Discussion derselben als nicht hieher gehörig.

Monatshefte für Chemie, V. 667.

[3] Transact. of the Chem. Soc. 1896, 792.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der bei der Entäthylirung des Äthyltetrabrommorins in der Jodwasserstoffsäure zurückbleibende Körper sollte nach Perkin und Bablich Tetrabrommorin sein. Analyse und Schmelzpunkt dieses so erhaltenen Productes geben aber die genannten Autoren nicht an. Nach meinen Versuchen enthielt die Jodwasserstoffsäure einen constant bei 285° schmelzenden Körper, während Benedikt und Hazura für das aus dem Äthyläther mittelst Salzsäure dargestellte Tetrabrommorin den Schmelzpunkt 258° angeben. Es entstand nun die Frage, ob denn das Product von Benedikt und Hazura wirklich Tetrabrommorin war, und wenn ja, welche Zusammensetzung und Constitution der aus dem Äther mit Jodwasserstoff entstehenden, bei 285° schmelzenden Substanz zukäme.

Der einfachste Weg zur Aufklärung dieser Verhältnisse war die Darstellung des Tetrabrommorins aus Morin selbst. Dieses bereits von Perkin gemachte Experiment musste ich wiederholen, weil hier abermals der Schmelzpunkt des so erhaltenen Tetrabrommorins nicht angegeben war. Eine Anfrage an Herrn Perkin blieb erfolglos, weil er sich nicht mehr im Besitz der Arbeitsnotizen befand.

Das von mir aus Morin mit Brom und Eisessig dargestellte Tetrabrommorin besass den constanten Schmelzpunkt 258°, und es ist daher die Identität desselben mit dem Körper von Benedikt und Hazura aus dem Äthyläther erwiesen. Ich konnte aber auch die Identität meines Körpers mit dem von Perkin direct aus Morin dargestellten nachweisen, da glücklicherweise der Schmelzpunkt des Acetylderivates des so dargestellten Tetrabrommorins von Perkin und Bablich zu 192—193° in ihrer Publication angegeben wurde. Mein Tetrabrommorin vom Schmelzpunkt 258° lieferte mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat behandelt einen aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom constanten Schmelzpunkt 192—194° Übrigens habe ich wiederholt mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass dieses Acetylproduct mit Schwefelsäure verseift das bei 258° schmelzende Tetrabrommorin zurück liefert.

Es ist also als sicher zu betrachten, dass der Äthyläther mit Salzsäure behandelt Tetrabrommorin gibt, und dass der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mit Jodwasserstoffsäure aus Äthyltetrabrommorin entstehende Körper nicht Tetrabrommorin sein kann.

Die Untersuchung dieses, wie schon erwähnt, bei 285° schmelzenden Körpers ergab die merkwürdige Thatsache, dass derselbe bromfrei war und kein krystallinisches Acetylproduct liefert. Es war daher sehr wahrscheinlich geworden, dass bei dieser Reaction Morin entstanden ist. In der That ergab ein directer Versuch mit reinem Morin, dass der Schmelzpunkt desselben wirklich bei 285° liegt. Eine Angabe in der Literatur über diesen Schmelzpunkt habe ich nicht gefunden. Es hat also hier die Jodwasserstoffsäure nicht nur entmethylirend, sondern auch rücksubstituirend gewirkt.[1]

Obwohl nicht genau constatirbar, unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass das von Perkin aus der Jodwasserstoffsäure dargestellte angebliche Tetrabrommorin auch Morin war.

Bei der von Benedikt und Hazura constatirten Zusammensetzung des Äthyläthers ist es auffallend, dass die Verbindung vier Moleküle Wasser enthält, wovon nur zwei Moleküle im Vacuum fortgehen. Bei 100° haben die genannten Autoren nicht getrocknet, weil angeblich bei dieser Temperatur schon Bräunung auftritt. Perkin scheint diese vier Moleküle Wasser ganz übersehen zu haben, da er die theoretisch geforderten Zahlen bei der Methylbestimmung nach der Formel $C_{15}H_5Br_4O_6OC_2H_5$ rechnet.

Es lag die Vermuthung sehr nahe, dass hier neben der Äthylirung und Bromirung auch noch eine Wasseranlagerung stattfindet, und von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich das Verhalten dieses Äthers gegen höhere Temperatur unter-

[1] Von ähnlichen Beobachtungen bei aromatischen Verbindungen ist mir die von Benedikt und Schmidt (Monatshefte für Chemie, IV, 604) bekannt, dass Tribromphloroglucin, mit Jodkalium behandelt, Phloroglucin liefert. Diese Reaction ist theoretisch und praktisch nicht unwichtig, und ich gedenke daher, in dem Maasse, als mir die reinen Bromderivate zur Verfügung stehen werden, die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reduction weiter zu verfolgen. Möglicherweise ergibt sich auch eine Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Stellung der reducirbaren Bromatome. Vorläufig konnte ich mit fast quantitativer Ausbeute aus Dibromtetraäthylquercetin Quercetin und aus Dibromdiäthylorcin *m*-Orcin darstellen. Parabrombenzoesäure hingegen ist gegen Jodwasserstoffsäure bei 127° ganz resistent.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sucht. Nach meinen Erfahrungen war die Unterlassung des Trocknens bei 100° von Seiten Benedikt und Hazura's eine übertriebene Vorsicht. Der Äthyläther des Tetrabrommorins lässt sich bei 100° bis zur Constanz trocknen, und ich habe eine Bräunung bei meinem Präparat nicht beobachten können. Die im Vacuum und bei 100° gemachten Wasserbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. 3·7640 *g* lufttrockener Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1770 *g*.
II. 3·3568 *g* lufttrockener Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1606 *g*.
III. 2·7731 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·1343 *g*.
IV. 1·5396 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben im Vacuum einen Verlust von 0·0795 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5)+4H_2O$
$2H_2O$	..4·70	4·78	4·84	5·16	5·01

Probe I und II wurden nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° weiter getrocknet und ergaben nur einen Verlust von 0·44, respective 0·20%.

Diese Versuche zeigen bis zur Gewissheit, dass zwei Moleküle Wasser in der Verbindung bei 100° noch vorhanden sind, und es entsteht daher die Frage, ob wir es hier mit einer wirklichen Hydratation zu thun haben.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die Darstellung des Acetylproductes des Äthyltetrabrommorins versucht. Diese Darstellung konnte nur mit Essigsäure-Anhydrid allein bewerkstelligt werden, da beim Zusatz von Natriumacetat eine sehr starke Verfärbung der Lösung eintritt. Es wurde das Äthyltetrabrommorin mit der zehnfachen Menge Anhydrids vier Stunden gekocht, das überschüssige Anhydrid abdestillirt und der erkaltete Rückstand in Wasser eingetragen. Die ausgeschiedene Substanz liess sich nicht gut umkrystallisiren, weil sie theils zu leicht löslich ist, theils sich in amorpher öliger

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Form ausscheidet. Am besten erhielt ich den Körper durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser. Dabei scheidet er sich zwar ölig aus, erstarrt aber dann ganz krystallinisch, so dass er gut abgesaugt und gewaschen werden kann. Die Analyse des in drei Fractionen erhaltenen Acetylderivates ergab folgendes Resultat:

Fraction I:

0·4296 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach dem Verfahren des Dr. Wenzel ein Destillat, welches 20·55 *cm*³ $^1/_{10}$-normales KOH verlangte.

Fraction II:

0·4203 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach dem Verfahren des Dr. Wenzel ein Destillat, welches 20·20 *cm*³ $^1/_{10}$-normales KOH verlangte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5 . 2H_2O$	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_5OC_2H_5$
C_2H_3O	20·57	20·66	20·23	21·13

Da das Morin und das Tetrabrommorin fünf Hydroxyle enthalten, so geben die obigen Zahlen bei der Acetylbestimmung sofort zu erkennen, dass die beiden Wassermoleküle in der Constitution des Äthers gar keine Rolle spielen. Mit Rücksicht darauf scheint uns die Frage, ob die Wassermoleküle im Acetylproduct überhaupt vorhanden sind, ziemlich gleichgiltig. Trotzdem habe ich dieselbe durch die Brombestimmung zu entscheiden versucht, weil dabei die theoretisch geforderte Differenz etwas grösser ist. Die Analyse wurde mit der Fraction III vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

0·5230 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·4800 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5 . 2H_2O$	$C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4OC_2H_5$
Br	39·00	37·6	39·3

Der Schmelzpunkt aller drei Fractionen lag bei 116—120°

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuche des Herrn Dr. Schnell im Laboratorium des Prof. Friedländer in Wien ergaben, dass das Tetrabrommorin ein entschiedener Beizenfarbstoff ist, aber nicht mehr so stark anfärbt wie Morin selbst. Der Äthyläther des Tetrabrommorins hingegen färbt Beizen nicht mehr an.

Ob die Äthylgruppe sich in dem Äther mit Alkali verseifen lässt, konnte nicht festgestellt werden, da derselbe schon mit verdünntem Alkali Brom unter complexer Zersetzung abspaltet. Es ist dies eine Reaction, die nach meinen Erfahrungen beim Tribromphloroglucin und Dibromquercetin nicht auffällig ist. Wohl aber hat es mich interessirt zu erfahren, ob auch hier die Abspaltung quantitativ sich vollzieht, da nicht alle vier Bromatome im Phloroglucinrest vorhanden sein können. Über das Resultat dieses Versuches wird seinerzeit berichtet werden.

Noch eine Reaction müsste ich erwähnen, die mir in gewisser Beziehung nicht unwichtig erscheint. Morin und Tetrabrommorin lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf, und diese Nuance bleibt auch beim längeren Erwärmen im Wasserbad erhalten. Äthyltetrabrommorin sowie sein Acetylderivat lösen sich schwarzbraun auf, und die Lösung geht beim Erwärmen im Wasserbad durch violblau in ein reines intensives Grünblau über. Letztere Farbe ist dann auch bei längerem Erhitzen vollkommen beständig. Verdünnt man die blaue schwefelsaure Lösung mit Wasser, so fällt ein Körper aus, der die Eigenschaft sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure zu lösen verloren hat. Diese Reaction soll bei Gelegenheit noch genauer untersucht werden, aber jedenfalls spricht dieselbe schon jetzt gegen die vollkommene Analogie als Erforderniss für die Zugehörigkeit zur Flavon- oder Flavonolgruppe, und ich kann daher den provisorischen Charakter meiner in der Einleitung vorgebrachten Conclusionen nicht oft genug betonen. Übrigens spielt in der Controverse Kostanecki-Friedländer die Färbung der Körper in concentrirter Schwefelsäure keine geringe Rolle, und mit Rücksicht auf diesen Umstand ist die Reaction des Äthyläthers im Gegensatz zum Tetrabrommorin sehr lehrreich.

Man wird bemerkt haben, dass ich an das Studium des Äthyltetrabrommorins mit der vorgefassten Meinung herantrat, dass ihm wahrscheinlich die von Benedikt und Hazura ertheilte Constitution nicht zukommen dürfte. In diesem Misstrauen bin ich übrigens einerseits durch die unrichtigen Beobachtungen von Perkin und Bablich, anderseits durch die eben erwähnte Reaction mit Schwefelsäure bestärkt worden. Trotzdem muss ich dieses Vorurtheil doch rechtfertigen, zumal die Reaction nicht gar so merkwürdig und unwahrscheinlich erscheint. Phloroglucin lässt sich mit Alkohol und Salzsäure ätherificiren, und es wäre daher nur natürlich, dass das Morin als Phloroglucinderivat in der alkoholischen Lösung durch die entstehende Bromwasserstoffsäure ätherificirt wird.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich aber eine Thatsache erwähnen, die ich schon vor Jahren zu beobachten Gelegenheit hatte. Zum Unterschied vom Phloroglucin lässt sich nämlich das Trichlorphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren.

Es ist dies eine Beobachtung, die sich in Bezug auf die Hydroxylgruppe direct an die von V Meyer beobachtete Gesetzmässigkeit, die Carboxylgruppe betreffend, anschliesst.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist daher der Fall ganz gut denkbar, dass das Tetrabrommorin nicht ätherificirbar wäre, wenn auch das Morin selbst sich entgegengesetzt verhielte.

Thatsächlich liegen aber die Verhältnisse hier noch ganz anders, insofern als schon das Morin selbst sich weder mit alkoholischer Salzsäure, noch mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure ätherificiren lässt.

Morin wurde mit 6% alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure[1] drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und weiterhin drei Stunden am Wasserbad gekocht. Die nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällte Substanz gab, gewaschen und bei 100° getrocknet in beiden Fällen im Methoxylapparat von Zeisel ein rein negatives Resultat.

[1] Dieser Gehalt entspricht ungefähr dem, welcher im Maximum bei der Bromirung nach Benedikt und Hazura in der Lösung vorhanden sein kann.

Beim Tetrabrommorin konnte ich ebenfalls constatiren, dass der Schmelzpunkt desselben sich nach vierstündigem Kochen mit 10% alkoholischer Salzsäure nicht ändert.

Dasselbe Resultat erhielt ich, als das Tetrabrommorin drei Stunden mit einer frisch bereiteten 18% alkoholischen Bromwasserstoffsäure gekocht wurde.

Das Entstehen des Äthers von Benedikt und Hazura lässt sich demnach keineswegs nur aus der Wirkung des Bromwasserstoffs allein erklären. Die Mitwirkung des freien Broms ist vielmehr hiezu absolut nothwendig.

In der That kann man durch vorsichtiges Zutröpfeln von Brom zu einem in Alkohol aufgeschlemmten Tetrabrommorin sehr leicht und quantitativ das Äthyltetrabrommorin darstellen. Dabei muss jeder Überschuss von Brom vermieden werden, da dasselbe weiterhin verändernd auf den Äthyläther einwirkt. Das Ende der Reaction ist sehr leicht zu erkennen, indem nämlich das Tetrabrommorin in dem Maasse als es in den Äthyläther übergeht, sich auch in Alkohol leicht löst. Hört man daher mit dem Zutröpfeln von Brom in dem Momente auf, in welchem noch ein kleiner Theil des Tetrabrommorins ungelöst vorhanden ist und filtrirt davon ab, so kann man aus dem Filtrat das reine Äthyltetrabrommorin erhalten.

Über die Art der Wirkung des freien Broms in diesem Falle sich zu äussern wäre schon deshalb sehr voreilig, weil ähnliche Fälle in der Literatur, soweit mir bekannt ist, nicht zu finden sind.

Damit will ich aber diese interessante Reaction keineswegs unerklärt lassen, ich gedenke vielmehr das Studium der Einwirkung von freiem Brom in alkoholischer Lösung auf ähnliche Körper in Angriff zu nehmen, und zwar kommen dabei das Phloroglucin, Resorcin und *m*-Orcin in erster Linie in Betracht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 106_2b

Autor(en)/Author(s): Herzig J.

Artikel/Article: Über das Morin und die Constitution der Flavon- und Flavonolderivate. 723-736