

versuchen benutzt. Auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen, die in der Zwischenzeit ausgeführt worden sind, kann es jetzt jedoch nicht mehr zweifelhaft sein, daß die betreffenden Lösungen übersättigt waren; aus diesem Grunde lassen sich die erhaltenen Resultate auch nicht zu Schlußfolgerungen verwerten. Von diesem Sachverhalt habe ich Hrn. Robertson in Beantwortung einer an mich vor mehreren Monaten gerichteten Auffrage bereits Mitteilung gemacht; gleichzeitig fügte ich die Bemerkung hinzu, daß mich spätere Versuche zu der Ansicht geführt hätten, ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen enthielten den gleichen Cupri-Ammoniak-Komplex wie die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen. Die hierbei für mich maßgebend gewesenen Beobachtungen sind inzwischen teilweise in einer bereits weiter oben erwähnten Publikation veröffentlicht worden und sollen vollständig in dem in Vorbereitung begriffenen Arrhenius-Jubelband bekannt gegeben werden; es mag deshalb an dieser Stelle ein Hinweis auf die in Rede stehenden Publikationen genügen. Mit Rücksicht auf die relativ großen Mengen Ammoniak, die in ammoniakalischen Cuprihydroxyd-Lösungen vorhanden sind, gebe ich gerne zu, daß für die Untersuchung von Lösungen dieser Art die optische Methode von Hantzsch und Robertson besonders geeignet erscheint.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leeds.

**107. N. Waliaschko: Bemerkung zu der Abhandlung von J. Herzig und Br. Hofmann über vollkommen methylierte Flavonol-Derivate<sup>1</sup>).**

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

In der oben angeführten Abhandlung erwähnen Herzig und Hofmann meine Untersuchung des Pentamethyl-quercetins in folgender Weise: »Gelegentlich der Untersuchung des Rutinquercetins hat Waliaschko<sup>2</sup> auf einem Umweg ein Pentamethylquercetin erhalten, ohne die Zersetzung zu studieren«. Weiter beschreiben die Verfasser ihr eigenes Darstellungverfahren des Pentamethylquercetins, das in der Bearbeitung des Quercetins mit einem großen Überschuß von Alkali und Dimethylsulfat (12–16 Mol.) besteht. Fällt hierbei ein gelber Niederschlag aus, so muß diese Bearbeitung wiederholt werden.

Die Ausscheidung des methylierten Quercetins geht langsam vor sich und kann einige Tage in Anspruch nehmen. Die Ausbeute ist

<sup>1</sup>) Diese Berichte **42**, 155 [1909]. <sup>2</sup>) Arch. d. Pharm. **242**, 242 [1904].

nach Angabe der Verfasser unbefriedigend und beträgt im besten Falle ungefähr 25% der theoretischen. Am Schluß ihrer Abhandlung sagen Herzog und Hofmann: »Damit scheint ein allgemeiner Weg zur vollkommenen Methylierung der Flavonolderivate gegeben . . . .« Da Herzog und Hofmann die von mir ausgearbeitete Darstellungsmethode des Pentamethylquercetins nicht anführen, so kann leicht der Eindruck erweckt werden, daß diese einer Beachtung nicht wert sei. Um diesem vorzubeugen und zu zeigen, daß meine Methode sich nur nach der positiven Richtung hin von der von Herzog und Hofmann unterscheidet, halte ich es für notwendig, eine kurze Beschreibung derselben an dieser Stelle zu geben<sup>1).</sup>

4 g Quercetin wurden in 200 ccm heißem Methylalkohol gelöst, der halb erkalteten Lösung 8 g Dimethylsulfat und hierauf nach und nach 3.6 g Kaliumhydroxyd, in wenig Alkohol gelöst, zugefügt. Als die rotbraun gewordene Flüssigkeit wieder ihre anfängliche gelbe Farbe angenommen hatte, wurden noch einmal die gleichen Mengen von Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd zugefügt und die rotbraune Flüssigkeit hierauf bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Hierbei schied sich aus der wieder gelb gewordenen Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus Trimethyl-quercetin und methylschwefelsaurem Kalium bestand. Er wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der Flüssigkeit wurden noch eine geringe Menge des Trimethylquercetins und zwei bei 240° und 175° schmelzende Substanzen gewonnen. Die Reaktion geht ohne Bildung von schmierigen Produkten vor sich, und das dabei ausfallende, schwer lösliche Trimethylquercetin wird fast rein erhalten. Die Ausbeute betrug in einem quantitativ ausgeführten Versuch etwas mehr als 50% der theoretischen (3 g Quercetin lieferten 2 g Trimethylquercetin)<sup>2).</sup>

Zur Darstellung des Pentamethyl-quercetins wurde das Trimethylquercetin ins Kaliumsalz übergeführt. Das Kaliumsalz wurde im Exsiccator getrocknet und in einer Reibschale mit einem nicht zu großen Überschuß Dimethylsulfat verrieben. Die Reaktion tritt hierbei bald ein, was schon durch das Verschwinden der gelben Farbe des Salzes bemerkbar ist. Am anderen Tage wurde alsdann die weiße Masse, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, mit Wasser behandelt und die hierdurch ausgeschiedene weiße, voluminöse Substanz aus Methylalkohol einige Male umkrystallisiert. Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Die Leichtigkeit der Methylierung unter diesen Bedin-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 242, 242 [1904].

<sup>2)</sup> Z. nach dem Arbeitsjournal.

gungen veranlaßte mich zu folgender Bemerkung<sup>1)</sup>: »Unter den von mir dargestellten Alkylquercetinen verdient das Pentamethylquercetin eine besondere Beachtung. Dieses höchst alkylierte Quercetin konnte früher nicht erhalten werden, und Kostanecki und Dreher<sup>2)</sup> haben sogar eine Regel aufgestellt, nach der das in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl stehende Hydroxyl sich entweder gar nicht, oder doch nur mit großen Schwierigkeiten, alkylieren läßt. Die Möglichkeit der Darstellung des Pentamethylquercetins zwingt zu einer Abänderung dieser Regel in dem Sinne, daß diese Hydroxylgruppe nur durch Haloidalkyle nicht alkylierbar ist. Das Dimethylsulfat hingegen methyliert dieses Hydroxyl sehr leicht unter den oben angeführten Bedingungen.«

Wie hieraus ersichtlich, unterscheidet sich die Methode von Herzig und Hofmann von der meinigen dadurch, daß die Methylierung von ihnen in wäßriger Lösung vorgenommen wird (nach meinen Erfahrungen erwies sich dies als weniger günstig), und dadurch, daß es mir gelungen ist, die Zwischenprodukte zu isolieren und von diesen aus das Trimethylquercetin weiter zu methylieren.

In betreff der Methylierung der Flavonole mittels Dimethylsulfat muß ich hier bemerken, daß diese Reaktion schon von mir nochmals angewandt wurde, gelegentlich des Studiums der Alkylierung des Kämpferols,  $C_{15}H_{10}O_6$ <sup>3)</sup>, jedoch wurde hierbei kein Tetramethylkämpferol erhalten, sondern andere kompliziertere Verbindungen.

Die Aufgabe der vollständigen Methylierung des Quercetins durch Dimethylsulfat wurde also von mir in befriedigender Weise gelöst und das Resultat im Jahre 1903 und 1904 publiziert.

Die von mir damals beabsichtigte weitere Untersuchung konnte bis jetzt verschiedener Umstände und anderer Arbeiten wegen nicht ausgeführt werden, jedoch möchte ich mir das Recht wahren, zu Untersuchungen auf diesem Gebiete noch zurückzukehren.

Leipzig.

<sup>1)</sup> Magister-Dissert. Charkow 1903, S. 69.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 71 [1893].

<sup>3)</sup> Travaux de la Société des Sciences physico-chimiques (à l'Université de Kharkoff), T. XXXV, Suppléments. Fascicule XXI. 1908.