

in jedem Benzolkern sich befindet, in der Kalischmelze ganz glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, während diejenigen, in welchen einer der Benzolkerne mehrere Hydroxyle enthält, diese Neigung meist nicht mehr zeigen und anderer Oxydationsmittel zur Aufnahme von Sauerstoff bedürfen. Daher verläuft bei der letzteren Gruppe (zu der auch die in der Kalischmelze entstandenen Oxyderivate der ersteren gehören) die Kalischmelze insofern ganz anders, als nicht neue Oxyprodukte durch Addition eines Sauerstoffatoms entstehen, sondern die betreffenden Verbindungen theilweise durch Oxydation zerstört, theilweise durch gleichzeitige Reduction in ihre, an den Farbübergängen leicht kenntlichen, Leukoderivate verwandelt werden.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

422. C. Liebermann und O. Hörmann: Ueber die Formeln des Rhamnetins und Xanthorhamnins.

(Eingegangen am 17. August.)

Im Verlaufe unserer Arbeit über den Rhamnodulcit¹⁾ haben wir beträchtliche Mengen Xanthorhamnin und Rhamnetin gesammelt und uns dadurch veranlasst gesehen, eine Anzahl von Derivaten dieser Verbindungen darzustellen und eingehender zu untersuchen, um sicherere Stützpunkte als bisher zur Ableitung ihrer Formeln zu gewinnen. Wir liessen es uns dabei angelegen sein, durch Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung die gleichmässige Bildung derselben Verbindungen festzustellen. Die Substanzen wurden schliesslich sämmtlich noch einmal in grösserem Maassstabe dargestellt, und auf ihre Reinigung und Krystallisation die grösste Mühe verwendet, so dass wir fast nur hübsch krystallisirte Verbindungen zur Analyse bringen konnten. Im Folgenden begnügen wir uns mit Anführung der so zuletzt gewonnenen Analysen.

Für das Rhamnetin sind wir hierbei zur Ansicht gelangt, dass die von Schützenberger mit einiger Zurückhaltung²⁾ gegebene Formel $C_{12}H_{10}O_5$ die richtige ist, und dass zwei ihrer fünf Sauerstoffatome Hydroxylsauerstoffe sind.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$. 100 g sorgfältig gereinigtes Xanthorhamnin wurden in 700 g Wasser gelöst, und mit 30 g conc. Schwefelsäure, die zuvor mit 60 g Wasser verdünnt waren, im Wasserbade erwärmt. Wenn man das Erhitzen in dem Augenblick unterbricht, in welchem die Abscheidung von Rhamnetin beginnt, so fällt das

¹⁾ Diese Berichte XI, 952.

²⁾ „Ces résultats peuvent être résumés par les formules suivantes, qui n'ont pas d'autre valeur que de les traduire en abrégé.“ (Schützenberger in Wurtz' Diction. d. Chim. Bd. II, 1353, Paris 1876.)

Letztere in mikroskopischen Nadeln aus. Sehr geringe Mengen Schwefelsäure reichen zur Zersetzung des Glycosids hin.

Das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Rhamnetin krystallisirt aus Phenol in deutlichen gelben Nadeln. Dieselben müssen mit warmen Alkohol sehr gut ausgewaschen werden um sie von jeder Spur Phenol zu befreien.

	Gefunden	Berechnet
C	61.35 pCt.	61.53 pCt.
H	4.10 -	4.27 -

Acetylramnetin $C_{12}H_8O_3(OC_2H_3O)_2$. Gleiche Gew. Theile Rhamnetin und entwässertes essigsäures Natron werden mit 3—4 Thl. Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit wird immer heller, nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Zur grösseren Sicherheit lässt man sie indess 1 Stunde anhalten, beim nachherigen Erkalten erstarrt das Produkt zu einer weissen, strahlighkrystallinischen Masse, die mit Wasser ausgewaschen wird. Verdünntes Alkali färbt sie nicht mehr, zum Zeichen, dass alles Rhamnetin umgewandelt ist. In Alkohol dem $\frac{1}{10}$ Eisessig zugefügt ist, löst sich die Substanz leichter als in reinem Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183—185°.

	Gefunden	Berechnet
C	60.09 pCt.	60.37 pCt.
H	4.49 -	4.40 -

Die obige Methode der Acetylierung verdient vor der bislang angewandten mit reinem Essigsäureanhydrid bei weitem den Vorzug. Wir haben sie mit bestem Erfolg bereits in einer Reihe von Fällen (beim Quercetin, dem Chrysarobin, der Chrysophansäure, den Dioxyanthracenen, dem Allizarin dem Chrysazin) darunter auch in mehreren solchen angewendet, bei welchen Essigsäureanhydrid allein erst bei höherer Temperatur wirkt und das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren nothwendig macht. Während sonst die Acetylverbindungen oft noch von nichtacetylierter Substanz begleitet und schwer zu reinigen sind, wurde auf diesem Wege gleichgültig ob im grossen oder kleinsten Maassstabe gearbeitet wurde, die Acetylverbindung stets sofort rein und quantitativ zurückerhalten. Die Reaction eignet sich auch zum Vorlesungsversuch, da sie für kleinere Mengen fast momentan ist; man wendet dann etwas mehr Essigsäureanhydrid an, und verjagt den Ueberschuss durch Kochen. Die Wirksamkeit des Zusatzes von essigsäurem Natron in allen diesen Fällen beruht, wie aus den eintretenden Farbenreactionen geschlossen werden muss, darauf, dass zuerst das Natronsalz der zu acetylirenden Substanz entsteht und dieses dann gegen Essigsäureanhydrid reagirt.

Da die berechneten Zahlen für Diacetylramnetin denen für Triacetylramnetin sehr nahe stehen, so wurde um die Zahl der eintretenden Säureradiale sicherer festzustellen noch die Propionyl- und Benzoylverbindung des Rhamnetins untersucht.

Propionylramnetin $C_{12}H_8O_3(OC_3H_5O)_2$ wurde analog der Acetylverbindung mit propionsaurem Natron und Propionsäureanhydrid dargestellt. Beim Behandeln des Rohprodukts mit Wasser scheidet sich die Masse zuerst zähe aus, allmählig wird sie fest. Sie wurde 5 Mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann in gut ausgebildeten schwachgelblichen Nadeln erhalten, die nicht sehr scharf von 158 bis 162° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	62.00 pCt.	62.43 pCt.
H	5.48 -	5.17 -

Benzoylramnetin $C_{12}H_8O_3(OC_7H_5O)_2$. Zu seiner Darstellung erhitzt man 1 Th. Rhamnetin mit 4 Th. Benzoësäureanhydrid auf 150°. Die nach dem Erkalten schwachbraune, spröde Masse wird 12 Stunden mit 90procentigem Alkohol stehen gelassen, nach welcher Zeit reichlich hellgelbe Flocken der Benzoylverbindung sich aus der dunklen alkoholischen Flüssigkeit ausgeschieden haben. Sie wurden mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt, der sie bei langsamem Erkalten in kleinen, fast farblosen, seideglänzenden Nadelchen ausfallen liess, die beim Trocknen filzig zusammenballen. Die Substanz ist in Alkohol und Chloroform schwer, leicht in Eisessig löslich und schmilzt bei 210—212°.

	Gefunden		Berechnet
C	70.42 pCt.	70.48 pCt.	70.58 pCt.
H	4.50 -	4.29 -	4.07 -

Bibromramnetin $C_{12}H_8Br_2O_5$. Zu 10 Th. sehr fein gepulvertem und in Eisessig suspendirtem Rhamnetin lässt man unter Abkühlung 14 Th. Brom mittelst kapillaren Hebers zufließen. Die überschüssiges Brom enthaltende, sehr stark Bromwasserstoff entwickelnde Masse bleibt 12 Stunden stehen, worauf man sie erst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, das 4 Mal wiederholt wurde, wird die Verbindung in hübschen, gelben Nadeln erhalten. Sie ist in heissem Alkohol und Eisessig leicht, und auch in Benzol löslich. Alkalien lösen sie mit gelber Farbe. Die Beizen färbt sie ähnlich wie Rhamnetin, aber mit einem Stich in's Röthliche.

	Gefunden	Berechnet
C	35.62 pCt.	36.73 pCt.
H	2.46 -	2.08 -
Br	40.46 -	40.82 -

Der hier und ebenso früher an nicht gleich sorgfältig gereinigten Präparaten derselben Substanz etwas zu niedrig gefundene Kohlen-

stoffgehalt rührt, wie spätere Erfahrungen lehrten, von der ungemainen Schwerverbrennlichkeit der Substanz her; ein Zweifel über die Formel der Verbindung ist durch das folgende Derivat ausgeschlossen.

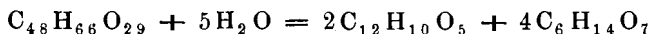
Dibromacetylrrhamnetin wurde wie beim Acetylrrhamnetin angegeben aus Bibromrhamnetin, Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron dargestellt, die farblose Masse mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worin sie leichtlöslich ist. Beim Erkalten fällt sie bei geeigneter Concentration in weissen, büschelförmig geordneten, glänzenden Nadeln, aus concentrirteren Lösungen in voluminösen Flocken aus, die sich bei 200° gelb färben und bei 211—212° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	40.12 pCt.	40.33 pCt.
H	2.67 -	2.52 -
Br	33.52 -	33.61 -

Xanthorhamnin $C_{48}H_{66}O_{29}$. (?) Kann hiernach die Formel des Rhamnetins $C_{12}H_{10}O_5$ als gut begründet angesehen werden, so ist ein gleich günstiger Erfolg für das Xanthorhamnin bisher nicht zu verzeichnen. Nur soviel steht fest, dass es auf 1 Mol. Rhamnetin 2 Mol. Isodulcit enthält. Für die ihm von Schützenberger zuertheilte Formel $C_{24}H_{32}O_{14}$, welche von dem quantitativen Verlauf¹⁾ der Zersetzung in Rhamnetin und Isodulcit gut Rechenschaft giebt, fanden wir auch jetzt wieder einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Für das Xanthorhamnin steht daher die allerdings etwas complicirtere Formel $C_{48}H_{66}O_{29}$ mit unsern Analysen in besserer Uebereinstimmung

	Gefunden		Berechnet
C	51.92 pCt.	51.71 pCt.	52.08 pCt.
H	5.83 -	5.73 -	5.96 -

Der Zerfall der Verbindung nach der Gleichung:



würde ungefähr dieselben Mengen Rhamnetin und Isodulcit erfordern, wie Schützenbergers Formel.

Xanthorhamninkalium $C_{48}H_{62}K_4O_{29}$. Wird eine concentrirte alkoholische Lösung von Xanthorhamnin mit alkoholischem Kali in geringem Ueberschuss versetzt, so fällt ein dicker, gelber Niederschlag aus, welcher schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Trocken

¹⁾ Wir fanden (d. Ber. XI, 952) übereinstimmend mit Schützenberger 41—42 pCt. Rhamnetin. Die dort von uns etwas niedriger (56—58 pCt.) als von Schützenberger (60—63 pCt.) gefundenen Zahlen für den Zucker erklären sich leicht daraus, dass das zur Entfernung der Schwefelsäure (von der Glycosidzersetzung) benutzte Bariumsulfat sehr hartnäckig etwas Isodulcit zurückhält.

bildet das Xanthorhamninkalium ein gelbes, gut haltbares Pulver, feucht bräunt es sich und nimmt ein harziges Aussehen an.

	Gefunden	Berechnet
K	11.81 pCt.	12.40 pCt.

Dimethylrhamnetin $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. Um zum Dimethylxanthorhamnin zu gelangen wurde das vorerwähnte Kaliumsalz mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kali und etwas absolutem Methylalkohol 10 St. auf $120 - 130^{\circ}$ erhitzt. Ein Theil des Rohrinhalts löste sich dann nicht mehr in Wasser und verdünntem Alkali. Nach dem Auswaschen wurde der Rückstand aus Alkohol in hübschen, hellgelblichen, fast farblosen, Nadeln erhalten, welche bei $156 - 157^{\circ}$ schmolzen.

Dass die Verbindung kein Derivat des Xanthorhamnins mehr ist, ergibt sich daraus, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker mehr abspaltet, und sich dadurch überhaupt nicht verändert. Auch die Analyse zeigt, dass die Verbindung Dimethylrhamnetin ist.

	Gefunden	Berechnet
C	64.81 pCt.	64.12 pCt.
H	5.45 -	5.34 -

Unter den Bedingungen der Reaction geht daher das Xanthorhamninkalium zuerst unter Abspaltung von Isodulcit in Rhamnetinkalium über, welches sich alsdann methylyirt.

Eine ähnliche Umwandlung zu Rhamnetin erleidet das Xanthorhamnin auch beim Erwärmen für sich über 100° , und zwar langsam bei 130° , schneller bei 160° im Trockenschrank. Ein bemerkenswerther Gewichtsverlust findet, wenn das Xanthorhamnin vorher sorgfältig getrocknet war, dabei nicht statt. Das vorher in Wasser vollkommen lösliche Xanthorhamnin wird alsdann von Wasser nur noch zum Theil gelöst, in der Flüssigkeit lässt sich mittelst Fehling'scher Lösung Isodulcit nachweisen. Dass der unlösliche, gelbe Rückstand Rhamnetin ist, zeigen seine Eigenschaften und die Analyse.

	Gefunden	Berechnet
C	61.37 pCt.	61.53 pCt.
H	4.69 -	4.27 -

Der Zucker spaltet sich bei diesem Vorgang aus dem Glykosid ohne Wasserzufuhr in der Form des ersten Anhydrids $C_6H_{12}O_5$ des Isodulcits ab.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.