

290. C. Liebermann u. S. Hamburger: Ueber die Formel des Quercitrins und des Quercetins.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Ueber das Quercitrin und Quercetin liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor, zu der namentlich auch die weite Verbreitung beider Farbstoffe im Pflanzenreich Anlass gegeben hat. So fanden Chevreul, Rigaud, Bolley, Hlasiwetz u. A. Quercitrin im Quercitron, Rochleder in den Kastanienblüthen, Rochleder und Hlasiwetz in den Kapern, Wagner im Hopfen, Filhol in grünen Blättern, Stein in chinesischen Gelbbeeren, namentlich aber bildet das Quercetin den sauren Bestandtheil einer Reihe Farbstoffglykoside: des Quercitrins, Queräscitrins, Rutins, Robinins u. A. Die vorliegenden zahlreichen Arbeiten haben indessen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, für diese Verbindungen zu einer sehr grossen Zahl verschiedener Formeln geführt, ohne dass eine der Letzteren zu definitiver Annahme gelangt wäre.

Beobachter	Formeln des Quercitrins
Bolley	$C_{16} H_{18} O_{10}$
Rigaud	$C_{36} H_{40} O_{21}$ und $C_{36} H_{38} O_{21}$
Hlasiwetz	$C_{35} H_{36} O_{20} + x a q$
	$C_{29} H_{30} O_{17}$
	$C_{33} H_{30} O_{17}$
Stein	$C_{18} H_{20} O_{10}$
Zwenger und Dronke . .	$C_{19} H_{18} O_{10}$
Löwe	$C_{15} H_{16} O_9$.

Beobachter	Formeln des Quercetins
Rigaud	$C_{24} H_{20} O_{11}$ und $C_{24} H_{18} O_{11}$
Wurtz	$C_{26} H_{20} O_{12}$
Gerhardt	$C_{26} H_{16} O_{10}$
Hlasiwetz	$C_{23} H_{16} O_{10}$ und $C_{27} H_{18} O_{12}$
Stein	$C_{20} H_{14} O_9$
Zwenger und Dronke . .	$C_{26} H_{20} O_{12}$
Löwe	$C_{15} H_{12} O_7$
Latour und Magnier . .	$C_{27} H_{20} O_{12}$.

Aus einer derartigen Mannigfaltigkeit von Formeln möchte man vielleicht auf eine sehr bedeutende Divergenz in den analytischen Befunden der einzelnen Forscher schliessen. Diese ist indessen hier keineswegs in besonders hervorragendem Grade vorhanden; vielmehr zeigt sich hier nur einmal recht deutlich, wie willkürlich und wenig nutzbringend für so hoch zusammengesetzte Moleküle die Aufstellung von Formeln ist, wenn diese sich nur auf die Analyse der Substanz und höchstens einiger Zersetzungsprodukte stützen.

Jedoch schien uns die Erfolglosigkeit in der Formulierung dieser, sowie mancher anderen Substanzen, nicht sowohl in der Natur der Verbindungen als darin begründet zu sein, dass man die einzelnen Verbindungen nicht weit genug durch solche Derivate hindurch verfolgt hat, welche eine vielfache Controlle der Formel zulassen. Da nun einerseits jede spätere Aufklärung der interessanten Farbstoffgruppe zu der das Quercitrin und Quercetin gehören von der Lösung der Vorfrage nach ihrer wahren Formel abhängt, und wir uns andererseits zu überzeugen wünschten, wie weit der mehr empirische, von dem Einen von uns und Hörmann bei den Gelbbeerenfarbstoffen zur Aufklärung der Formeln eingeschlagene Weg ferner nutzbringend gemacht werden könnte, so haben wir eine Reihe, den mit den Gelbbeerfarbstoffen angestellten ganz ähnlicher Versuche in der Gruppe des Quercitrons ausgeführt. Wir haben dabei in der That, wie die folgende Darlegung zeigen soll, unser Ziel die empirischen (nicht die molekularen) Formeln möglichst zu begründen, mit verhältnissmässiger Leichtigkeit erreicht.

Da bekanntlich, namentlich in älteren Arbeiten über natürlich vorkommende Verbindungen, einander nur ähnliche Substanzen oft für identisch erklärt worden sind, so haben wir der Begrenzung unserer Aufgabe wegen zunächst nur das Quercitrin und Quercetin aus Quercitron untersucht. Um aber wenigstens zur Beurtheilung der Ansicht von Hlasiwetz, dass in verschiedenen Quercitronrinden Quercitrine mit verschiedenem Zuckergehalt und verschiedenen Zuckerarten vorkämen, Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir unsere Untersuchung auf eine Reihe von Quercitronsorten ausgedehnt.

Wir wollen im Folgenden die von uns benutzten Quercitrine durch Buchstaben bezeichnen:

A, B und C sind aus drei verschiedenen, von einer hiesigen Handlung bezogenen Rinden von uns selbst dargestellte,

D aus der Fabrik von Trommsdorff } bezogene
E - - - - Schuchardt }

und von uns weiter gereinigte Quercitrine.

Es mag gleich hier bemerkt werden, dass alle fünf Substanzen sich ihrem Aeussern nach und, soweit sie vergleichend untersucht wurden, der Elementaranalyse und der Qualität und Quantität ihrer Spaltungsprodukte nach als identisch erwiesen.

Auf die Reinheit des Quercitrons als Ausgangspunkt für die weiteren Verbindungen musste überall der Hauptnachdruck gelegt werden. Zu seiner Darstellung folgten wir der Methode von Zwenger und Dronke, indem wir die Rinde 6 Stunden lang mit dem 5—6 fachen 85 pCt. Alkohols am aufsteigenden Kühler auskochten, aus dem Filtrat die Hälfte des Alkohols abdestillirten, nach Zusatz von nicht zu

wenig Eisessig mit alkoholischer Bleiacetatlösung¹⁾ die Verunreinigungen ausfällen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleien, und die alkoholische Lösung zur Trockene abdampfen. Das rückständige Quercitrin wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und 4—5 Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$. Das Quercitrin wird dabei in deutlichen, sehr schwach hellgelb gefärbten, silberglänzenden Nadelchen oder sehr gestreckten Blättchen, übrigens mit den oft beschriebenen Eigenschaften erhalten. Für die Analyse wurde es mindestens einen Tag lang bei 125—130° und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Bei 165° zu trocknen, wie es Zwenger und Droncke thaten, hielten wir für unzulässig, da, wie uns ein directer Versuch zeigte, so getrocknetes Quercitrin sich nichtmehr vollständig in kochendem Wasser löst und daher theilweis zu Quercetin und Zucker zersetzt ist.

Bei der Analyse wurde:

	Gefunden		Berechnet
	A	D	
C	54.46 pCt.	54.27 pCt.	54.68 pCt.
H	5.04 -	5.11 -	4.81 -

Die Zusammensetzung stimmt gut mit der von Hlasiwetz für richtig getrocknetes Quercitrin²⁾ und mit der von Rigaud³⁾ gefundenen bis zu einer mittleren Abweichung von weniger als 1 pCt. Kohlenstoff überein. Rigaud nimmt die Formel $C_{36}H_{40}O_{21}$ an.

Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$. Es wurde aus ganz reinem Quercitrin durch mehrstündiges Kochen der wässrigen Lösung mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich dabei das Quercetin als schön citronengelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit aus.

Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen anhaltend bei 130° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
	A	D	
C	59.80	59.69	60.00
H	3.61	3.51	3.33.

Die Analysen stimmen mit den meisten vorhandenen, namentlich denen von Rigaud, Hlasiwetz und Zwenger und Droncke mit einer mittleren Abweichung von $\pm \frac{1}{2}$ pCt. im Kohlen- und Wasserstoffgehalt überein. Rigaud hat hieraus für das Quercetin schon die

¹⁾ Ein Ueberschuss von Bleiacetat muss möglichst vermieden und der Bleiniederschlag mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden, um grössere Verluste durch mitgefälltes Quercitrinblei zu vermeiden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 110.

³⁾ Ebendasselbst 90, 292.

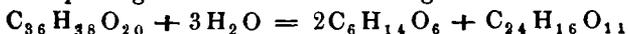
der unsern sehr nahestehenden Formeln $C_{24}H_{20}O_{11}$ und $C_{24}H_{18}O_{11}$ berechnet.

Unsere Formeln des Quercitrins und Quercetins gründen sich namentlich auch auf die Resultate der quantitativen Spaltungsversuche. Dabei muss man natürlich von reinem, sorgfältig getrocknetem Quercitrin ausgehen, und auch das gewonnene Quercetin nur nach vollständigem Trocknen, bei 130° ¹⁾ wägen. Der Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt und als Isodulcit berechnet.

Die wie oben bezeichneten Quercitrine verschiedener Herkunft ergaben:

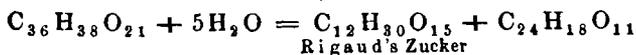
	Berechnet	
	Quercetin	Isodulcit
A'	62.03 pCt.	— pCt.
A	60.84	46.30
C	61.01	45.99
D'	61.87	—
D	60.88	46.52
B	60.95	46.51
E	60.93	46.53
	Mittel 61.21 pCt.	Mittel 46.37 pCt.

Diese Spaltungsresultate stimmen sehr gut mit der Formel



überein, welche 60.76 pCt. Quercetin und 46.08 pCt. Isodulcit verlangt.

Zu nahezu denselben Zahlen gelangt Rigaud, welcher im Mittel zahlreicher Versuche 61.44 pCt. Quercetin und 44.35 pCt. Zucker erhält. Bei der Berechnung des Letzteren hat Rigaud übrigens das Reduktionsverhältniss des Traubenzuckers zu Fehling'scher Lösung zu Grunde gelegt, während das des Isodulcits thatsächlich etwas geringer ist und auch Rigaud selbst ein solches, den übrigen am Isodulcit gemachten Beobachtungen fast ganz entsprechendes, gefunden hat.²⁾ Die Umrechnung auf das berichtigte Reduktionsvermögen ergibt als Mittel auch von Rigauds Versuchen 46.66 pCt. Isodulcit. Rigaud hat indessen von den unseren abweichende Spaltungsgleichungen nämlich:



aufgestellt, weil er seinem Zucker, den er, wie es scheint, als ein Hydrat des Traubenzuckers ansah, eine andere Formel zuschreibt. Bei der fast vollkommenen Uebereinstimmung zwischen Rigaud's

¹⁾ In den ersten Versuchen (A' und D') ist durch nicht genügende Beachtung dieses Umstandes die Zahl für das Quercetin etwas zu hoch ausgefallen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 299.

und unseren Resultaten bezüglich der Zusammensetzung des Quercitrins und Quercetins und der Quantität der Spaltungsprodukte ist es aber nicht mehr verständlich, dass hier zwei so verschieden (im Kohlenstoffgehalt um 5 pCt. abweichend) zusammengesetzte Zucker enthalten sein sollen. Wir haben daher ferner zu grösserer Sicherheit aus unseren Quercitrinen, welche die obigen Spaltungsresultate ergeben hatten, den Zucker in Substanz dargestellt, und uns überzeugt, dass er stets, wie dies auch die von Berend in dem Laboratorium des Einen von uns ausgeführten Versuche schon früher gezeigt hatten, Isodulcit ist. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse des Zuckers ausgeführt, welche ergab:

		Ber. f. $C_{12}H_{14}O_6$
C	39.22	39.56
H	7.78	7.68.

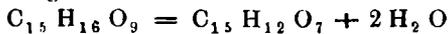
Bei diesen Versuchen, welche naturgemäss ganz scharfe quantitative Resultate nicht liefern können, wurden noch 39 pCt. vom Quercitrin an ganz reinem Isodulcit erhalten.

Auch die Eigenschaften von Rigaud's Zucker stimmen gut mit Isodulcit überein, da die Angaben von Zamminer, dass Rigaud's Zucker die Polarisationsebene nicht drehe, aus dem geringen Drehungsvermögen des Isodulcits und einer möglichen Verunreinigung mit kleinen Mengen einer entgegengesetzt drehenden Substanz leicht erklärlich sind. Sehr auffallend bleibt aber der Befund von Rigaud's Elementaranalysen des Zuckers, welche nur 34.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff ergaben. Indessen lassen Rigaud's eigene Angaben, dass sein Zucker erst nach 5—6 Tagen krystallisirte, eine hellgelbe Farbe besass, beim Abdampfen der wässrigen Lösung einen auffallenden Geruch nach gebranntem Zucker entwickelte, sowie der Umstand, dass er ihn nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, was wir zur Reinigung des Isodulcits stets sehr nothwendig fanden, den Schluss zu, dass dieser sonst sehr sorgfältige Experimentator einen unreinen Zucker in Händen hatte. Die Bestätigung unserer Schlussfolgerung ergab ein directer Versuch, bei welchem der Zucker nur nach den Angaben von Rigaud gereinigt wurde. Dieser Zucker zeigt alle von Rigaud angegebenen Eigenschaften und lieferte, obwohl er sich als ganz trocken erwies und nur 0.8 pCt. Asche enthielt, bei der Analyse den Rigaud'schen Zahlen entsprechend 35.31 pCt. Kohlenstoff und 7.53 pCt. Wasserstoff.

Wir haben unsere Ansicht über Rigaud's Zucker hier um so mehr hervorheben zu müssen geglaubt, als Hlasiwetz, welcher später den Isodulcit im Quercitrin auffand, wesentlich durch Rigaud's Versuche zu der Annahme einer Verschiedenheit der Zucker in aus verschiedenen Quercitronriuden stammenden Quercitrinen gelangte. Die zweite Behauptung Hlasiwetz's dass die Zuckermengen der

einzelnen Quercitrine wechselnde seien, gewinnt durch unsere Versuche gleichfalls nicht an Wahrscheinlichkeit; wir vermögen indess die Analysen eines Quercitrins von Hlasiwetz, welches ihm 28 bis 29 pCt. Zucker ergab, nicht zu widerlegen. Indessen lässt sich aus Hlasiwetz' Abhandlung nicht deutlich ersehen ob dieses Quercitrin auch sicher aus Quercitronrinde gewonnen war.

Hier verdient noch die Behauptung Löwe's, dass das Quercitrin nicht ein Glykosid, sondern ein Hydrat des Quercetins sei, Berichtigung. Löwe drückt das Verhältniss von Quercitrin zu Quercetin durch die Gleichung



aus. Nach den vorstehenden Versuchen kann von einer solchen Auffassung allerdings keine Rede mehr sein; da sich aber Löwe auf einen Versuch stützt, bei welchem er durch zehntägiges Erhitzen von Quercitrin mit Wasser auf 110° die Umwandlung in Quercetin ohne Zuckerabspaltung bewerkstelligt haben will, so fühlten wir uns zu einer Wiederholung desselben verpflichtet. Diese ergab uns ein der Behauptung Löwe's durchaus widersprechendes Resultat. Der Versuch wurde mit genau gewogenen Mengen Quercitrin angestellt, und nach beendetem Erhitzen der Robrinhalt, welcher aus einem Niederschlag und einer gelben Flüssigkeit bestand, untersucht. Der Niederschlag erwies sich als unverändertes Quercitrin; er war in kochendem Wasser vollkommen löslich, ergab bei der Spaltung 60.88 pCt. Quercetin auf 46.52 pCt. Isodulcit und betrug 96.7 pCt. des angewendeten Quercitrins; die Flüssigkeit musste schon wegen der sehr geringen Löslichkeit des Quercetins in Wasser im Wesentlichen als eine Lösung von Quercitrin angesehen werden. Da indessen die gelbe Farbe doch auf stattgehabte geringe Zersetzung hindeutete, so wurde das Filtrat ohne Weiteres mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und darauf die Menge des sich ausscheidenden Quercetins und des in Lösung befindlichen Isodulcits bestimmt; auch hier standen die gefundenen Mengen in dem relativen Gewichtsverhältniss wie im Quercitrin und betragen, auf Quercitrin berechnet, 3.2 pCt. des angewandten Quercitrins. Im Ganzen wurden also 99.9 pCt. Quercitrin, wovon höchstens 1—2 pCt. in die gewöhnlichen Spaltungsprodukte zerlegt sein konnten, zurückgewonnen. Das Quercitrin wird also unter diesen Bedingungen überhaupt kaum zerlegt.

Hierdurch verlieren auch Löwe's Schlüsse, dass Rutin und Robinin gleichfalls keine Glykoside seien, ihre Bedeutung.

Zur weiteren Controlle der Formeln der Quercitronfarbstoffe sind wir zunächst von dem einfacher zusammengesetzten Quercetin ausgegangen.

Acetylquercetin, $C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$. Dasselbe wurde sowohl seines grösseren Krystallisationsvermögens halber, als zur Fest-

stellung der im Quercetin enthaltenen Hydroxylzahl dargestellt. Es entsteht sehr leicht beim Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln, welche bei 196—198° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	59.31	59.41 pCt.	59.57 pCt.
H	3.88	3.80 -	3.55 - .

Die Zahl der Hydroxyle, welche die Analyse nicht erkennen lässt, konnte sehr leicht nach dem Verfahren von H. Schiff ermittelt werden. Gefunden 19.34 pCt. pyrophosphorsaure Magnesia; für zwei Acetyle berechnet 19.68 pCt.

Bibromquercetin, $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$. Durch Zutropfen von zwei Theilen Brom zu drei Theilen mit Eisessig angeschlemmten Quercetins. Nach 24 Stunden, wenn die meiste Bromwasserstoffsäure entwichen ist, wird mit sehr verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Porzellan abgesaugt und aus Eisessig haltendem Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Nadelchen.

	Gefunden		Berechnet
C	44.61	44.49 pCt.	45.15 pCt.
H	2.43	2.37 -	2.19 -
Br	24.77	— -	25.08 - .

Bibromacetylquercetin, $C_{24}H_{12}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$. Weisse, um 218° schmelzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
C	46.34	—	46.54 pCt.
H	2.77	—	2.49 -
Br	21.69	21.98 pCt.	22.16 - .

Quercetinnatrium, $C_{24}H_{14}Na_2O_{11}$. Bereits früher von Hlasiwetz dargestellt, der 8 pCt. Natrium fand. Wir fanden 9.13 pCt. Natrium; berechnet 8.78 pCt.

Im Quercetin sind also 2 Hydroxyle enthalten.

Vom Quercitrin stellten wir folgende Derivate dar:

Tetrabromquercitrin, $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$. Der Versuch zur Gewinnung eines Substitutionsprodukts war beim Quercitrin insofern von Interesse, als dessen Spaltung dann eine neue Controlle der Formel des Glycosids geben musste. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung schien indessen gering, weil ein Zerfall des Glycosids schon während der Substitution durch die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wahrscheinlich war. Dieser Zerfall lässt sich aber, wenn man wie beim Quercetin verfährt und für gute Abkühlung sorgt, merkwürdigerweise ganz vermeiden. Für die Darstellung wurde ein Ueberschuss von Brom angewandt. Die hellgelbe, krystallinische Masse wurde aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist umkrystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
C	38.42	— pCt.	39.06 pCt.
H	3.19	— -	3.07 -
Br	28.82	28.74 -	28.93 - .

In Alkali löst sich die Verbindung mit braungelber Farbe.

Um uns zu überzeugen, dass die Verbindung noch ein Glycosid sei, wurde sie, in Wasser suspendirt, mit verdünnter Schwefelsäure 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es schied sich eine unlösliche Substanz aus; die Lösung enthielt Zucker.

Dass dieser Zucker unveränderter Isodulcit sei, zeigte die Darstellung desselben in Substanz. Es wurden nach dem Umkrystallisiren noch 27.4 pCt. in schönen Krystallen erhalten, die unten folgende Spaltungsgleichung erfordert 32.9 pCt. Ein genauerer Spaltungsversuch, bei dem der Isodulcit mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt wurde, ergab 32.60 pCt. Isodulcit und 72.28 pCt. Tetrabromquercetin. Die Spaltungsgleichung, welche für das Substitutionsprodukt genau analog der für das ursprüngliche Glycosid nach dem Chema:

$$C_{36}H_{34}Br_4O_{20} + 3H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$$

verläuft, verlangt 32.91 pCt. Isodulcit und 71.97 pCt. Tetrabromquercetin.

Tetrabromquercetin, $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$. Gelbe Nadelchen.

	Gefunden		Berechnet
C	35.42	— pCt.	36.18 pCt.
H	1.88	— -	1.51 -
Br	40.11	40.03 -	40.20 - .

Tetrabrombiacetylquercetin, $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$. Durch Acetyliren aus der vorigen Verbindung behufs Erlangung schärferer Zahlen dargestellt. Hübsche weisse, bei etwa 226—228° schmelzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
Br	36.32	pCt.	36.36 pCt.
C	37.89	-	38.18 -
H	2.04	-	1.82 - .

Quercitrinkalium, $C_{36}H_{36}K_2O_{20}$. Diese Verbindung wurde dargestellt um die Aciditätsgrösse des Quercitrins kennen zu lernen. Sie entsteht bei Zusatz einer kalten Lösung von alkoholischem Kali zu einer kaltgesättigten alkoholischen Quercitrinlösung als gelber Niederschlag, den man sehr schnell absaugen, mit Alkohol auswaschen und im Luftpumpenexsiccator trocknen muss, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden. Eiumal trocken hält sich die Verbindung auch bei längerem Erhitzen auf 125° gut.

	Gefunden		Berechnet
K	9.53	9.34 pCt.	9.01 pCt.

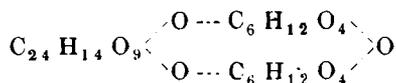
Mit Säuren liefert sie in der Kälte Quercitrin.

Hieraus ergibt sich, dass das Quercitrin noch die gleiche Zahl von durch Kalium ersetzbaren, also sauren Hydroxylwasserstoffen wie das ihm zu Grunde liegende Quercetin enthält. Dies erscheint schwer erklärlich, wenn man in den Glycosiden die Zuckerreste mittelst der Hydroxylsauerstoffe ätherartig an die Säurereste gebunden annimmt, weil danach die Glycoside eine verminderte Anzahl saurer Hydroxyle haben sollten. Der vollständig analoge Fall beim Xanthorhamnin hat den Einen von uns bereits damals¹⁾ veranlasst, darauf hinzuweisen, dass an der Salzbildung der Glycoside vielleicht zum Theil die Zuckerhydroxyle betheiligt sind. Metallverbindungen sind ja bereits von verschiedenen Zuckerarten bekannt. Ein Versuch, den wir mit dem Isodulcit anstellten, verleiht jedenfalls für das Quercitrin und Xanthorhamnin der ausgesprochenen Ansicht ziemliche Wahrscheinlichkeit. Wir erhielten nämlich unter der Quercitrin- und Xanthorhamnin-kaliumbildung ganz ähnlichen Bedingungen eine Natriumverbindung des Isodulcits und ferner geben alkoholische Lösungen des Isodulcits mit alkoholischen Bleiacetat eine flockige Fällung von Isodulcitblei.

Isodulcitrinatrium, $C_6H_{12}Na_2O_6$, fällt als weisses krystallinisches Pulver auf Zusatz alkoholischer Natriumalkoholatlösung zur kaltgesättigten Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol. Es lässt sich mit absolutem Alkohol gut auswaschen, muss aber genau wie das Quercitrinkalium möglichst schnell abgesaugt und in der Luftleere getrocknet werden. Die exsiccator-trockne Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
Na	20.44	20.52 pCt.	20.35 pCt.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Formeln $C_{24}H_{14}O_9(OH)_2$ für das Quercetin und



für das Quercitrin, und einige Beziehungen dieser Farbstoffe zu denen der Gelbbeeren. Die Formeln des Rhamnetins, $C_{12}H_{10}O_5$, resp. $C_{24}H_{18}O_{10}$ ¹⁾ und Quercetins, $C_{24}H_{16}O_{11}$, sind offenbar einander nahe verwandt. Der auffallende Unterschied in der Löslichkeit des Xanthorhamnins und des Quercitrins (das Erstere ist in Wasser zerfließlich, das Zweite in der Kälte schwerlöslich), während doch beide sehr ähnliche Farbstoffe und denselben Zucker enthalten, erklärt sich jetzt daraus, dass auf die gleiche Menge Farbstoff (je 1 Mol. von 24 At. Kohlenstoff gerechnet) im Xanthorhamnin 4, im Quercitrin nur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 336. Ein gleiches gilt vielleicht auch für die Ruberythrin säure und andere Glycoside.

¹⁾ Siehe Ann. Chem. Pharm. 196, 336.

2 Isodulcitmoleküle kommen, und die grössere Zahl derselben dann dem Glykosid eine grössere Löslichkeit als die kleinere verleihen muss.

Berlin, Org. Laborat. d. Kgl. techn. Hochschule.

291. H. Köhler: Ueber Quecksilberchlorojodid.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Quecksilberchlorojodid, HgClJ oder $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgJ}_2$, ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass bis heute seine Existenz zweifellos festgestellt worden war. Es schien mir um so wünschenswerther, diesen Gegenstand aufzunehmen, als dadurch ein weiterer Beweis geliefert werden konnte für die Richtigkeit der Annahme, dass zwischen den Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers mit den Halogenen Beziehungen der Isomorphie statt haben, für welche der experimentelle Beweis bislang nur theilweise erbracht war.

Die ersten Angaben über Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilberjodid machen Liebig¹⁾ und Boullay²⁾. Ersterer erhielt durch Sättigen einer zum Sieden erhitzten Lösung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberjodid beim Erkalten weisse, farrenkrautförmige Krystalle, von der Zusammensetzung $2\text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$. Nach Boullay indess giebt die mit Quecksilberjodid in der Siedhitze völlig gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten ein gelbes Pulver, von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$, welches sich bald unter Abscheidung von Quecksilberjodid roth färbt. Larrocque³⁾ erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung, welche in theils rothen, theils gelben, indessen bald roth werdenden Nadeln sublimirt. Durch Kochen von Calomel mit überschüssigem Jod und viel Wasser gelang es Selmi⁴⁾ eine durch Chlorjod gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, welche beim Erkalten kleine, gelbe, in einigen Tagen roth werdende Krystalle absetzte. Dieselben erhalten nach Riegel⁵⁾ 46 pCt. HgJ_2 und 54 pCt. HgCl_2 , was sehr annähernd auf die Formel $\text{HgJ}_2 + 2\text{HgCl}_2$ stimmen würde. Zuletzt giebt Oppenheim⁶⁾ an, dass es ihm nicht gelungen sei, durch Krystallisirenlassen einer Lösung von 1 Mol. Quecksilber-

¹⁾ Schweiger, Journ. XLIX, 252.

²⁾ Ann. Chim. Phys. XXXIV, 340

³⁾ N. J. Pharm. IV, 15.

⁴⁾ L'Institut. 1844, No. 523.

⁵⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. XI, 396.

⁶⁾ Diese Berichte II, 571.