

42. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Synthese von Rhamnetin und Rhamnazin.

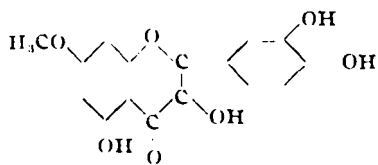
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. Januar 1944.)

Das aus den reifen Früchten von *Rhamnus infectoria* (Gelbbeeren) leicht erhältliche Xanthorhamnin zerfällt bei der Hydrolyse in 1 Mol. Rhamnetin + 2 Mol. Rhamnose + 1 Mol. Galaktose¹⁾. Das Aglykon ist lange Zeit als 3-Methyläther des Quercetins aufgefaßt worden, bis A. G. Perkin und J. R. Allison²⁾ nachwiesen, daß beim alkalischen Abbau Phloroglucin-monomethyläther auftritt, wonach die Methoxygruppe in 5- oder 7-Stellung stehen muß. Durch Kondensation von Dibenzoyl-protocatechusäureanhydrid mit 2.6-Dioxy-4-methoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon nach dem Triäthylamin-Verfahren³⁾ gelang es, den Quercetin-7-methyläther synthetisch zu gewinnen. Er hat sich als identisch mit dem von uns aus *Rh. infectoria* gewonnenen Rhamnetin erwiesen.

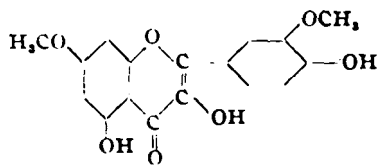
Synthet. 7-Methyläther: Schmp. 294—295°, synthet. Tetraacetylverb.: Schmp. 185—186°, natürl. Rhamnetin: Schmp. 289—291°, natürl. Tetraacetylverb.: Schmp. 185°, Mischprobe: Schmp. 185—186°.

Die Mischprobe von synthet. Tetraacetylramnetin (Schmp. 185°) mit synthet. Tetraacetyl-*iso*-rhamnetin (Schmp. 208—210°) schmolz bei etwa 170°, die mit Quercetin-5-methyläther-tetraacetat (Schmp. 197—198.5°) bei etwa 160—170°.

Den Quercetin-5-methyläther hatten O. Kubota und A. G. Perkin⁴⁾ aus der durch Acetylieren des Quercetin-monokaliumsalzes erhältlichen Tetraacetylverbindung und Diazomethan bereits dargestellt und allem Anschein nach rein in Händen gehabt. Uns ist es bisher nicht gelungen, den 5-Methyläther auf diesem Wege zu gewinnen. Wir konnten ihn jedoch synthetisch aus Dibenzoyl-protocatechusäureanhydrid und 4.6-Dioxy-2-methoxy-



Rhamnetin.



Rhamnazin.

ω -benzoyloxy-acetophenon mit Hilfe von Triäthylamin erhalten. Der 5-Methyläther ist viel heller als der leuchtend gelbe, grünstichige 7-Methyläther. Dies stimmt mit den angegebenen Formeln bestens überein, weil die Ausschaltung des Hydroxyls in 5-Stellung (Wasserstoffbrücke zum Carbonyl) bekanntlich am stärksten farbaufhellend wirkt. Vermutlich hat sich bereits

¹⁾ C. Liebermann u. O. Hörmann, B. **11**, 952 [1878]; A. **196**, 313 [1879]; Ch. u. G. Tauret, Compt. rend. Acad. Sciences **129**, 725 [1899]; Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 1073 [1899]; C. **1900** II, 1180 und viele weitere Arbeiten.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **81**, 469 [1900].

³⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. **77**, 196 [1944].

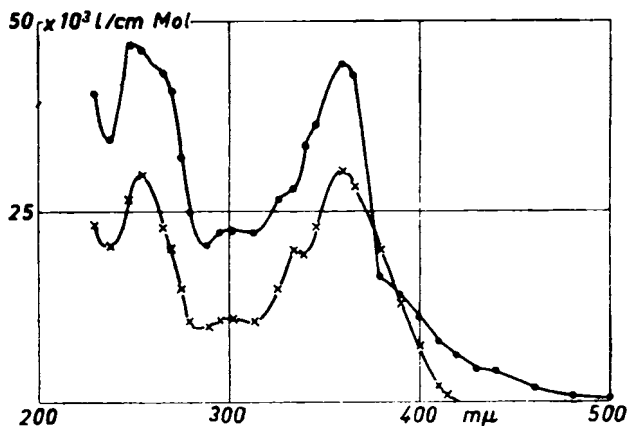
⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1889 [1925].

A. G. Perkin, der beiden Methyläthern schon die richtige Konstitution zugeordnet hat, auf diese Farbverschiedenheit gestützt⁵⁾.

Eine weitere einfache Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Quercetin-Abkömmlingen, die einerseits in 5-Stellung eine Methoxy-Gruppe, andererseits in 5-Stellung ein freies Hydroxyl tragen, bietet die Prüfung unter der Analysenquarzlampe. Nach dem Übergießen mit 2 ccm reinstem Essigsäureanhydrid, wobei fast nichts von den Stoffen (0.5 mg) in Lösung geht, fluorescieren die 5-Methyläther lebhaft, die Verbindungen mit freiem Hydroxyl

Tafel 1. Fluoreszenzproben.

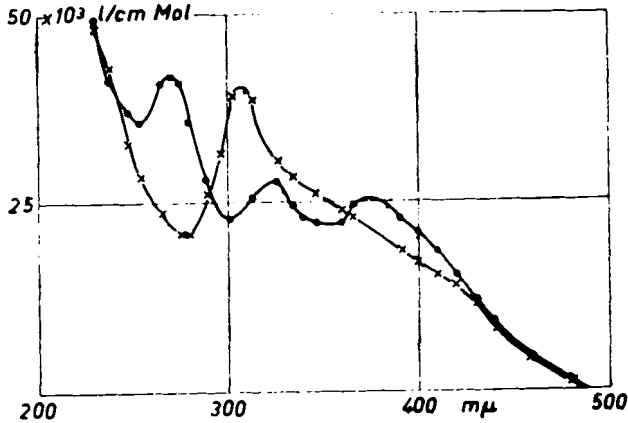
Substanz	Schmp.	Fluoreszenz in Essigsäureanhydrid	Fluoreszenz des Boressigsäureanhydridkomplexes in Essigsäureanhydrid
Quercetin	~313—314°	keine	grüngelb
3-Methyläther	273—275°	keine	grüngelb
5-Methyläther	~301—302°	grüngelb	weißlichblau
7-Methyläther	~294—296°	keine	grüngelb
3'-Methyläther	306°	keine	grüngelb
7.3'-Dimethyläther	216—218°	keine	grüngelb
3.5.3'-Trimethyläther	274—276°	weißlichblau	grünlichblau
3.7.3'-Trimethyläther	168—170°	keine	grüngelb
5.7.3'-Trimethyläther	~206—208°	grüngelb	weißlichblau
5.3'.4'-Trimethyläther	~292—294°	chromgelb	weißlichblau
7.3'.4'-Trimethyläther	183—184°	keine	grüngelb
3.7.3'.4'-Tetramethyläther	159—160°	keine	grüngelb



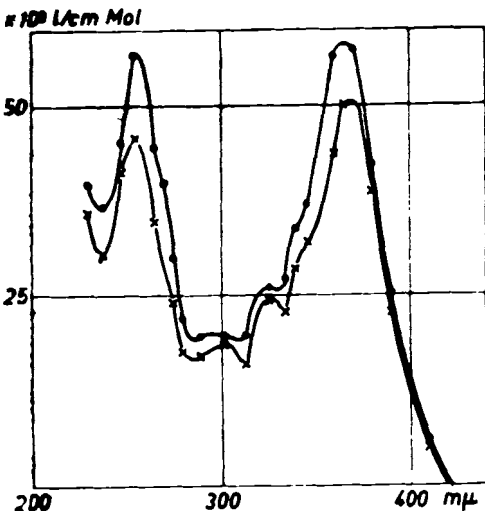
Abbild. 1. Absorptionsspektren in Alkohol: x—x—x Quercetin, — — — Quercetin-3-methyläther.

⁵⁾ Umgekehrt steht die Tatsache, daß der bei 145° schmelzende Monomethyläther des ω -Benzoyloxy-phloracetophenons zum hellen Quercetin-monomethyläther, das isomere, bei 211° schmelzende Keton aber zum leuchtend gelben Rhamnetin führt, mit den für die beiden Monomethyläther des ω -Benzoyloxy-phloracetophenons von uns angenommenen Konstitutionsformeln in Einklang.

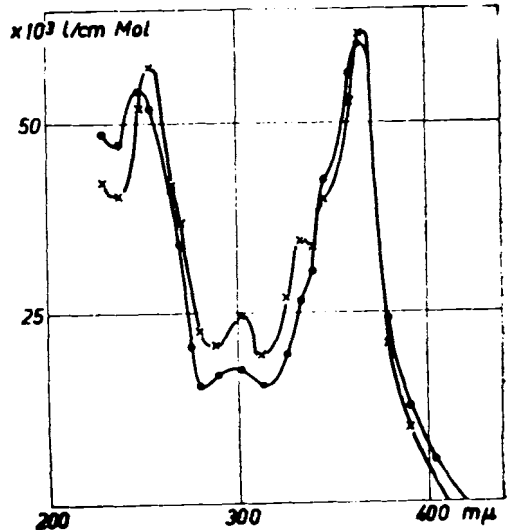
in 5-Stellung gar nicht. Setzt man noch Boressigsäureanhydrid zu⁹⁾ (1 Tropfen 1-proz. Lösung in Essigsäureanhydrid), so gehen die in Tafel 1 angegebenen Verbindungen alle in Lösung. Diese Lösungen sind, wenn es sich um 5-Methyläther handelt, nahezu farblos und fluorescieren schon am Tageslicht leuchtend blau (weißlichblau bis grünblau). Demgegenüber sind



Abbild. 2. Absorptionsspektren in $n/_{10}$ NaOH: x-x-x-x Quercetin, Quercetin-3-methyläther.



Abbild. 3. Absorptionsspektren in Alkohol: x-x-x-x Aglykon aus Crocus-Pollen (Quercetin + Quercetin-3'-methyläther), natürliches Rhamnetin (Quercetin-7-methyläther).



Abbild. 4. Absorptionsspektren in Alkohol: x-x-x-x Quercetin-3'-methyläther (synthet.), Quercetin-5-methyläther (synthet.).

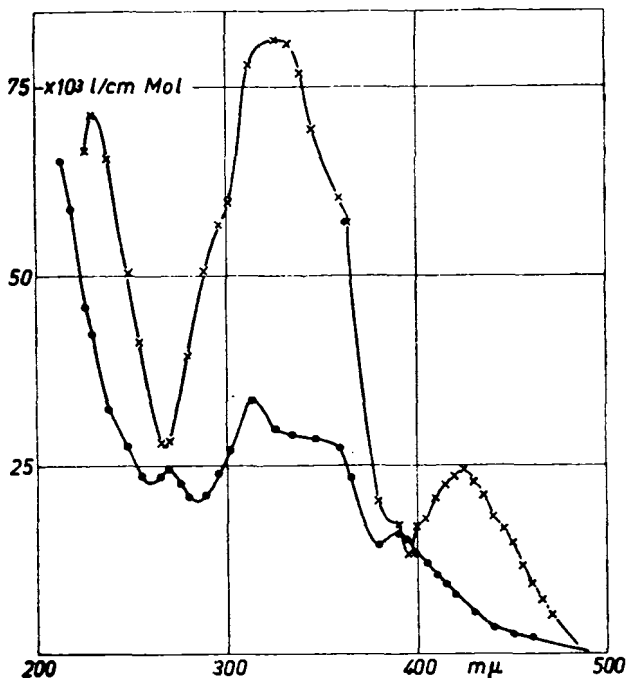
⁹⁾ Vergl. C. W. Wilson, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2302 [1939]; O. Dimroth, A. **446**, 97 [1926].

die Borsäurekomplexe mit einem freien OH in 5-Stellung gelb und die Farbe des Fluoreszenzlichtes unter der Analysenquarzlampe grünstichig-gelb (Tafel 1).

Die Absorptionsspektren (Abbild. 1—5) sind nicht so charakteristisch wie die Fluoreszenz.

Die Fluoreszenzproben zeigen sofort, daß Rhamnetin (synthet. und natürl.) eine freie Hydroxylgruppe in 5-Stellung trägt und demgemäß der 7-Methyläther des Quercetins sein muß.

Den 3-Methyläther, der allem Anschein nach in der Natur noch nicht angetroffen wurde, haben wir synthetisch aus ω -Methoxy-phloracetophenon und Dibenzoylprotocatechusäureanhydrid mit Triäthylamin erhalten.



Abbild. 5. Absorptionsspektren in $n/_{10}$ NaOH:

×—×—× Quercetin-3'-methyläther,

o—o—o Quercetin-5-methyläther.

Die Kondensation von Benzoylvainillinsäureanhydrid mit 2,6-Dioxy-4-methoxy- ω -benzoyloxy-phloracetophenon lieferte uns den Quercetin-7,3'-dimethyläther, der mit dem natürlichen Rhamnazin übereinstimmt, für das A. G. Perkin und J. R. Allison durch Abbau bereits wahrscheinlich gemacht hatten, daß es ein 3,5,4'-Trioxy-7,3'-dimethoxy-flavon ist.

Synthet. 7,3'-Dimethyläther: Schmp. 216–218°, synthet. Triacetylverb. Schmp. 154–155°, natürl. Rhamnazin: Schmp. 214–216°, Triacetylverb. Schmp. 154–155°.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von H. Trischmann.)

Protocatechusäure: a) Alkalischmelze von Vanillin⁷⁾: 10 g KOH, 10 g NaOH und 2 ccm Wasser wurden in einem 850 ccm fassenden

⁷⁾ Vergl. F. Tiemann u. W. Haarmann. B. 7. 617 [1874].

Silberbecher auf dem Sandbad auf 250° erhitzt und 10 g Vanillin eingetragen, wobei heftige Wasserstoffentwicklung stattfand. Die Temp. stieg im Laufe von 15 Min. bei weiterer Heizung auf 285°. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen, mit H₂SO₄ angesäuert und 5- bis 6-mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Man erhielt 4.5 g Protocatechusäure. In einem Ansatz mit 30 g Vanillin wurden 20 g aus Wasser umkrystallisierte, krystallwasserfreie Protocatechusäure erhalten. Schmp. 191—192°. Erhitzt man die Alkalischmelze nach dem Eintragen des Vanillins nicht weiter, sondern arbeitet sofort auf, so wird Vanillinsäure (1.5 g aus 2 g Vanillin) erhalten.

b) Alkalischmelze von Protocatechualdehyd: 10 g KOH, 10 g NaOH und 2 ccm Wasser wurden im Silberbecher auf dem Sandbad auf 220° erhitzt und in die Schmelze auf einmal 10 g Protocatechualdehyd eingetragen. Heftige Reaktion unter Aufschäumen (H₂-Entwicklung). Man ließ die Schmelze sofort abkühlen, nahm sie in Wasser auf, säuerte mit H₂SO₄ an, entfärbte die saure Lösung heiß mit Carboraffin und schüttelte sie 5- bis 6-mal mit Äther durch. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Ausb. 7.5 g Protocatechusäure.

Dibenzoylprotocatechusäure: 50 g Protocatechusäure (1 Mol.) wurden in einer Lauge, die 40 g (3 Mol.) NaOH in 500 ccm Wasser enthielt, gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurden innerhalb 1 Stde. gleichzeitig 190 g Benzoylchlorid (4 Mol.) und eine Lösung von 53 g Ätznatron (4 Mol.) in 500 ccm Wasser zugetropft. Die Temp. stieg nie über 5—10°. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch 1 Stde. weitergerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, 30 Min. mit 2-n. H₂SO₄ gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Essigester Nadeln vom Schmp. 200—201° (lg. Th.), Ausb. 48 g. Getrocknet wurde bei 140°/3 mm.

C₂₁H₁₄O₄ (362.1). Ber. C 69.59, H 3.90. Gef. C 69.77, H 3.98.

Dibenzoylprotocatechusäurechlorid: 38 g Dibenzoylprotocatechusäure wurden mit 80 ccm 2-mal über Leinöl destilliertem Thionylchlorid 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des überschüss. Thionylchlorids und 2-maligem Nachdampfen mit Petroläther wurde in 100 ccm Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Farblose Krystalle, Schmp. 134—135° (lg. Th.). Ausb. 41 g.

C₂₁H₁₀O₄Cl (380.6). Ber. C 66.21, H 3.44, Cl 9.35.
Gef. „ 66.28, „ 3.71, „ 10.47.

Dibenzoylprotocatechusäureanhydrid: 39 g Dibenzoylprotocatechusäure und 41 g Dibenzoylprotocatechusäurechlorid wurden in 510 ccm trockenem Äther suspendiert, mit 100 ccm trockenem Pyridin versetzt und 24 Stdn. stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 2000 ccm Eis-Wasser gegossen, nach 30 Min. abgesaugt, mit 500 ccm n₁₀-HCl, 500 ccm n₁₀-Na₂CO₃ und schließlich mit reichlich Wasser gewaschen. Alle Waschflüssigkeiten waren auf 0° gekühlt. Robausb. 65 g. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther. Farblose Nadeln vom Schmp. 148—149° (lg. Th.). Ausb. nach dem Trocknen bei 110°/3 mm 42 g.

C₂₁H₂₀O₂₁ (706.2). Ber. C 71.37, H 3.71. Gef. C 71.22, H 3.88.

Flavonolsynthesen.

Rhamnetin (Quercetin-7-methyläther): 2.5 g 2.6-Dioxy-4-methoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon³) (1 Mol.), 23.5 g Dibenzoylprotocatechusäureanhydrid (4 Mol.) und 4.2 g Triäthylamin (5 Mol.) wurden im Ölbad 2 Stdn. auf 155—160° und 2 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die sich schon bei Wasserbadtemp. verflüssigende Schmelze wurde nach dem Erkalten zerkleinert und mit 150 ccm 96-proz. Alkohol aufgeköcht. Dann gab man zum Verseifen 20 g KOH in 30 ccm Wasser zu und kochte noch 1 Stde., wobei eine erhebliche Menge zähflüssigen Öles in der Verseifungslauge ungelöst blieb. Das nach dem Verjagen des Alkohols aus wäbr. Lösung (200 ccm) durch CO₂ gefällte gelbe, krystalline Rohprodukt wurde in 200 ccm 96-proz. Alkohol heiß gelöst (Carboraffin) und die Lösung auf 50 ccm eingengt. So erhielten wir 400 mg citronengelbe Nadelchen.

Zur Reinigung wurden 230 mg durch 2-stdg. Kochen mit 10 ccm Essigsäureanhydrid + 2 Tropfen Pyridin acetyliert. Aus Alkohol-Wasser krystallisierte das 7-Methoxy-3.5.3'.4'-tetraacetoxy-flavon in farblosen Nadeln vom Schmp. 186—188° (lg. Th.). Ausb. nach dem Trocknen bei 110°/3 mm 330 mg.

C₂₄H₂₀O₁₁ (484.2). Ber. C 59.48, H 4.16, OCH₃ 6.40.
Gef. „ 59.23, „ 3.81, „ 6.20.

Das synthet. Tetraacetyl-rhamnetin (300 mg) wurde durch 1.5-stdg. Kochen mit 20 ccm konz. Salzsäure verseift, das Rhamnetin aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert und bei 140°/3 mm getrocknet. Schmp. 294—296° (Zers., lg. Th.).

C₁₆H₁₂O₇ (316.1). Ber. C 60.74, H 3.83, OCH₃ 9.81.
Gef. „ 61.04, „ 3.52, „ 9.40.

Quercetin-5-methyläther⁴): 2.5 g 4.6-Dioxy-2-methoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon (1 Mol.), 23.5 g Dibenzoylprotocatechusäureanhydrid (4 Mol.) und 4.2 g Triäthylamin (5 Mol.) wurden im Ölbad 4 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Zum Verseifen dienten 20 g KOH in 30 ccm Wasser + 150 ccm Alkohol. Am Boden des Kolbens blieb ein in der Verseifungslauge ungelöstes zähflüssiges Öl zurück. Zur Reinigung wurde das aus wäbr. Lösung durch CO₂ gefällte Rohprodukt in 100 ccm Methanol mit Carboraffin behandelt, die Methanollösung auf 30 ccm eingengt (1. hellgelbe Krystallfraktion) und mit 20 ccm Wasser versetzt (2. Fraktion). Ausb. 225 bzw. 230 mg.

Von dem bei 110°/3 mm getrocknetem Flavonol (2. Fraktion) wurden 220 mg in 10 ccm Essigsäureanhydrid + 3 Tropfen Pyridin durch 2-stdg. Kochen acetyliert und das 5-Methoxy-3.7.3'.4'-tetraacetoxy-flavon aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 100 mg farblose Stäbchen vom Schmp. 197—198.5° (lg. Th.) erhalten. Zur Analyse wurde bei 140°/3 mm getrocknet.

C₂₄H₂₀O₁₁ (484.2). Ber. C 59.48, H 4.16, OCH₃ 6.40.
Gef. „ 59.56, „ 4.21, „ 6.75.

90 mg der Tetraacetylverbindung wurden durch 1.5-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure zum freien 5-Methoxy-3.7.3'.4'-tetraoxy-flavon verseift. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser wurden die hellmaigelben Krystalle bei 140°/3 mm getrocknet. Schmp. 301—302° (Zers., k. Th.).

C₁₆H₁₂O₇ (316.1). Ber. C 60.74, H 3.83. Gef. C 61.16, H 4.19.

Quercetin-3-methyläther: 2.1 g ω -Methoxy-phloracetophenon (1 Mol.), 30 g Dibenzoylprotocatechusäureanhydrid (4 Mol.) und 5.6 g Triäthylamin (5 Mol.) wurden im Ölbad von 165—170° 4.5 Stdn. erhitzt. Zum Verseifen wurde die mit 170 ccm 96-proz. Alkohol 15 Min. gekochte Schmelze mit 25 g KOH + 30 ccm Wasser versetzt und weitere 45 Min. gekocht. Am Boden des Kolbens blieb eine in der Verseifungslauge unlösliche, dunkle, ölige Schicht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde in 200 ccm Wasser aufgenommen, filtriert und das 5.7.3'.4'-Tetraoxy-3-methoxy-flavon mit CO₂ ausgefällt. Das Rohprodukt wurde aus 96-proz. Alkohol (Carboraffin) umkrystallisiert. Ausb. 660 mg (Fraktion 1); weitere 270 mg wurden aus der eingeeingten Mutterlauge nach dem Versetzen mit Wasser erhalten (Fraktion 2).

Die Mutterlaugefraktion wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + 3 Tropfen Pyridin acetyliert. Das 3-Methoxy-5.7.3'.4'-tetraacetoxy-flavon (dünne Nadeln) schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser bei 182—184° (lg. Th., sintert ab ~160°, noch unrein).

Nach dem Entacetylieren durch Kochen mit konz. Salzsäure wurde der Quercetin-3-methyläther in grünstichig-gelben Nadelchen (aus Alkohol-Wasser 1:1) vom Schmp. 273—275° (Zers., k. Th.) erhalten.

C₁₆H₁₄O₇ (316.1). Ber. C 60.74, H 3.83, OCH₃ 9.81.

Gef. „ 60.65, „ 4.42, „ 9.16.

Die Hauptfraktion (Fraktion 1, 660 mg) entstand durch Kondensation des Ketons mit Benzoesäure (!) und stellt den in Alkohol schwer löslichen Galangin-3-methyläther (5.7-Dioxy-3-methoxy-flavon)⁸⁾ vom Schmp. 289—291° (k. Th., Zers.) dar. Grünstichige, fast farblose Plättchen.

C₁₆H₁₄O₆ (284.1). Ber. C 67.58, H 4.26, OCH₃ 10.91.

Gef. „ 67.34, „ 4.23, „ 11.04.

Mischprobe mit synthet. Galangin-3-methyläther (aus ω -Methoxyphloracetophenon mit Benzoesäureanhydrid + Triäthylamin) vom Schmp. 291—293° (Zers., k. Th.) ohne Schmp.-Erniedrigung.

Rhamnazin (Quercetin-7.3'-dimethyläther)⁹⁾: 2.4 g 2.6-Dioxy-4-methoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon (1 Mol.), 17 g Benzoylvanillinsäureanhydrid (4 Mol.) und 4.0 g Triäthylamin (5 Mol.) wurden im Ölbad von 165—170° 4.5 Stdn. erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Erkalten mit 170 ccm 96-proz. Alkohol verrieben, 15 Min. gekocht, mit 20 g KOH in 30 ccm Wasser versetzt und das Ganze weitere 30 Min. gekocht. In der Verseifungslauge war nicht alles gelöst. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Dimethyläther aus 200 ccm Wasser (nach dem Filtrieren) durch CO₂ ausgefällt. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol (Carboraffin) wurden 920 mg des 3.5.4'-Trioxy-7.3'-dimethoxy-flavons in grünstichig-gelben Nadelchen erhalten. Schmp. 216—218° (k. Th.).

Zur Reinigung wurden 400 mg durch 2-stdg. Kochen in 30 ccm Essigsäureanhydrid + 3 Tropfen Pyridin acetyliert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol (Carboraffin) und Trocknen bei 110°/3 mm wurde das

⁸⁾ J. Kalff u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 181 [1925].

⁹⁾ A. G. Perkin u. Geldard, Journ. chem. Soc. London **67**, 497 [1895]; vergl. *FuÖn.* 2.

7.3'-Dimethoxy-3.5.4'-triacetoxy-flavon in farblosen Nadelchen vom Schmp. 154—155° (lg. Th.) erhalten.

$C_{23}H_{20}O_{10}$ (456.2). Ber. C 60.50, H 4.42. Gef. C 60.54, H 4.49.

Die Abspaltung der Acetylreste geschah durch Kochen mit konz. Salzsäure. Zur Analyse wurde der Dimethyläther 3-mal aus Methanol umkrystallisiert und bei 110°/3 mm getrocknet.

$C_{17}H_{14}O_7$ (330.1). Ber. C 61.80, H 4.27. Gef. C 61.80, H 4.08.

Isolierung von Xanthorhamnin aus *Rhamnus infectoria*¹⁰⁾¹¹⁾: 100 g im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknete Gelbbeeren (Frischgewicht 275 g, Ernte 1943) aus dem Botanischen Garten der Universität Würzburg wurden mit 300 ccm 80-proz. Methanol 2 Stdn. im siedenden Wasserbad extrahiert, der dunkelviolettbraune, methanol. Extrakt heiß abgenutscht und kaltgestellt. Nach 2-tägigem Stehenlassen im Eisschrank hatten sich reichliche Mengen eines grünlich-gelben, krystallinen Niederschlages ausgeschieden. Dieser wurde abgetrennt, mit 80-proz. Methanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus je 50—75 ccm Methanol (Carboraffin) und Trocknen bei 110°/3 mm wurden 7 g citronengelbe, hygroskopische Nadelchen von reinem Xanthorhamnin erhalten.

$C_{34}H_{42}O_{20} + \frac{1}{2}CH_3.OH$ (786.3). Ber. C 52.65, H 5.65, OCH_3 5.91.
Gef. „ 52.37, „ 5.78, „ 5.95.

Hydrolyse von Xanthorhamnin zu Rhamnetin.

1 g bei 110°/3 mm getrocknetes Xanthorhamnin wurde mit 100 ccm 1-n. H_2SO_4 im siedenden Wasserbad 2 Stdn. erhitzt, das in citronengelben Nadelchen ausgefallene Rhamnetin abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 140°/3 mm getrocknet. Ausb. 400 mg (ber. 415 mg). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser wurden 350 mg durch Kochen mit 15 ccm Essigsäureanhydrid + 3 Tropfen Pyridin acetyliert. Das Tetraacetylramnetin schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol (Carboraffin) bei 183—184° (lg. Th.). Mischprobe mit synthet. Präparat ohne Schmp.-Erniedrigung.

$C_{24}H_{20}O_{11}$ (482.2). Ber. C 59.48, H 4.16, OCH_3 6.40.
Gef. „ 59.33, „ 4.35, „ 6.40.

Tetraacetylramnetin (350 mg) wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. gekocht, das Rhamnetin aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert und bei 140°/3 mm getrocknet. Schmp. 289—291.5° (Zers., k. Th.).

$C_{16}H_{12}O_7$ (316.1). Ber. C 60.74, H 3.83, OCH_3 9.81.
Gef. „ 61.15, „ 4.13, „ 9.93.

¹⁰⁾ C. Liebermann u. O. Hörmann, A. 196, 313 [1879]; B. 11, 1618 [1878]; J. Herzig, Monatsh. Chem. 9, 548 [1888]; 10, 567 [1889].

¹¹⁾ J. Oesch u. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London 1914, 2350 (Isolierung aus *Rh. cathartica*).