

Über Rhamnin und Rhamnetin.

Vorläufige Mittheilung.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. October 1885.)

Vor einigen Jahren haben Liebermann und Hörmann ¹ Rhamnin und Rhamnetin untersucht und für das Letztere auf Grund vieler Derivate die Formel $C_{12}H_8O_5$ gefunden. Durch die von ihnen ermittelten Thatsachen und die von mir beobachteten Eigenschaften des Quercetins bin ich zur Vermuthung geleitet worden, dass im Rhamnetin ein Anhydrid des Quercetins ($C_{24}H_{16}O_{11}$) vorliege. Dass die Formel des Rhamnetins verdoppelt werden muss, steht ausser Zweifel, wenn man berücksichtigt, dass schon viele Forscher aus demselben durch Zersetzung Phloroglucin und Protocatechusäure dargestellt haben. Das Acetylproduct soll nach Liebermann und Hörmann auf C_{12} zwei Acetyle enthalten, weil die Propionyl- und Benzoylverbindung so zusammengesetzt sind. Auf die doppelte Formel würden daher die letzteren zwei Verbindungen vier Propionyl-, respective Benzoylgruppen enthalten. Dabei muss aber noch berücksichtigt werden, dass die genannten Forscher die beiden letzten Substanzen als gelbe Körper beschrieben, während nach ihren Angaben das Acetylderivat weiss ist. Demgemäss müsste das Acetylramnetin auf die doppelte Formel nach Analogie mit den beim Quercetin beobachteten Thatsachen sechs Acetylgruppen enthalten, also um zwei Acetylgruppen weniger als das Acetylquercetin. Gleichermassen besässe das Methylramnetin nach den Angaben von Liebermann und Hörmann auf C_{24} vier Methylgruppen, während Methylquercetin auf $C_{24}H_{16}O_{11}$ deren sechs enthält, was ebenfalls auf eine Anhydridbindung hinweisen würde. Dieses Methylramnetin soll aber nach Liebermann und Hörmann

¹ Berl. Ber. 1878. S. 1618.

den Schmelzpunkt 156 — 157° besitzen, und da das von mir dargestellte Methylquercetin bei derselben Temperatur schmilzt, so habe ich weiterhin vermuthet, dass die beiden Präparate identisch sind, oder mit anderen Worten, dass die Anhydridbindung bei dieser Darstellung gelöst wird.

Die Prüfung dieser Voraussetzungen durch das Experiment ergab ihre Richtigkeit. Was vorerst die Acetylverbindung betrifft, wurde dieselbe zweimal aus Rhamnetin dargestellt, getrennt gereinigt, wobei sie alle Eigenschaften des Präparates von Liebermann und Hörmann zeigte. Die Acetylbestimmungen, nach der neuen Methode von Liebermann mit Schwefelsäure ausgeführt, gaben Zahlen, welche genau mit den theoretisch geforderten stimmten.

	I	II	$C_{24}H_8O_{10}(C_2H_3O)_6$
Rhamnetin	65·01	64·86	64·70

Ausserdem konnte ich auch beim Methylderivat den Schmelzpunkt der von Liebermann und Hörmann dargestellten Verbindung constatiren. Ja, ich habe gefunden, dass dasselbe auch ein weisses Methylacetylderivat liefert, und dass dieses bei fast derselben Temperatur schmilzt wie das Methylacetylquercetin. Trotzdem sind dieselben der Zusammensetzung nach nicht identisch und auch die Form und die Farbennuance der Krystalle des Methylrhamnetins sind andere.

Dasselbe gilt von dem von mir dargestellten Äthyl- und Äthylacetylrhamnetin, obwohl auch hier letzteres fast denselben Schmelzpunkt besitzt wie das entsprechende Quercetinderivat. Aber die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen spricht auch gegen die Auffassung des Rhamnetins als eines Anhydrids des Quercetins.

Mit alkoholischem Kali im Rohr konnte ich auch beim Äthylrhamnetin die Bildung von Diäthylprotocatechusäure und die eines Phloroglucinabkömmlings nachweisen.

Über die Relation des Rhamnetins und Quercetins will ich mich vorläufig nicht aussprechen. Dass sie einander sehr nahe stehen, kann wohl als feststehend angesehen werden. Möglicherweise gestatten es die Verhältnisse, das Eine durch das Andere und damit beide zugleich vollständig aufzuklären.