

Studien über Quercetin und seine Derivate

(IV. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

Rhamnetin.

Vor einiger Zeit habe ich das Studium des Rhamnetins wieder aufgenommen und zwar ganz besonders mit Rücksicht auf die schon von anderen Forschern hervorgehobenen nahen Beziehungen desselben zum Quercetin. Ich ging dabei von der, durch die in der Literatur vorliegenden experimentellen Daten begründeten Vermuthung aus, dass wir es im Rhamnetin mit dem Anhydrid des Quercetins zu thun haben. Wie indess aus meiner vorläufigen Mittheilung¹ zu ersehen ist, haben meine Versuche sehr bald gezeigt, dass das Verhältniss des Rhamnetins zum Quercetin ein anderes ist. Ein genaues Studium des Rhamnetins und seiner Derivate hat es ermöglicht, die Constitution des Rhamnetins wenigstens insoweit aufzuklären, als man es auf das Quercetin zurückführen konnte.

Das Methylrhamnetin erwies sich nämlich bei genauer Untersuchung, entgegen meiner in der vorläufigen Mittheilung erwähnten Ansicht, doch als identisch mit dem Methylquercetin. Da ich nun andererseits constatiren konnte, dass das Aethylrhamnetin vom Aethylquercetin verschieden ist, so war der Schluss, dass das Rhamnetin selbst ein Methylderivat des Quercetins sei, fast von selbst gegeben. In der That konnte ich daraus

¹ Monatsh. f. Chem. VI. S. 889.

durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Quercetin darstellen und die ausgeführten Methoxylbestimmungen haben gezeigt, dass das Rhamnetin, das Molekulargewicht des Quercetins mit 584 angenommen, ein Dimethylquercetin sein muss.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner Versuche über.

Was zunächst die Darstellung des Rhamnetins betrifft, so haben Liebermann und Hörmann¹ dasselbe durch Zersetzung des reinen Xanthorhamnins erhalten. Obwohl ich genau die Vorschrift dieser Autoren befolgt habe, ist es mir doch lange Zeit nicht gelungen, das von ihnen beschriebene Xanthorhamnin aus den Gelbbeeren darzustellen. Erst im letzten Winter ist es mir geglückt, die Verhältnisse auch in dieser Richtung klarzulegen und werde ich nach Vervollständigung meiner diesbezüglichen Versuche noch darauf zurückkommen. Jedenfalls habe ich mich in Bezug auf das Rhamnetin von der Darstellung des reinen Xanthorhamnins mit Erfolg unabhängig gemacht, indem ich das Rhamnetin aus den Beeren direct rein darzustellen gelernt habe.

Zu diesem Behufe werden die Beeren mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt und die Masse dann im Wasser eingetragen, in welchem sich dieselbe vollständig löst. Die in Wasser gelösten Glucoside werden dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen gelben Farbstoffe abfiltrirt und gut gewaschen. Die lufttrockenen Farbstoffe werden mit Alkohol so lange ausgekocht, bis er fast nichts mehr aufnimmt, dann abfiltrirt und getrocknet. Das auf diese Weise dargestellte Rhamnetin ist, wie aus den späteren Versuchen ersichtlich, ganz rein und identisch mit dem von Liebermann und Hörmann² aus Xanthorhamnin dargestellten.

Das aus demselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte

Acetylramnetin

zeigt dieselben Eigenschaften, wie sie seinerzeit Liebermann und Hörmann beschrieben haben. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt wird, in Form weisser

¹ Berl. Ber. XI, S. 1618.

² l. c.

Nadeln aus, deren Schmelzpunkt wiederholt constant bei 183 bis 185° (uncorr.) gefunden wurde. Sie enthalten kein Krystallwasser und die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellung ergab folgendes Resultat:

I.	0·2594g	Substanz	gaben	0·5609g	Kohlensäure	und	0·0920g	Wasser.
II.	0·3338g	"	"	0·7217g	"	"	0·1220g	"
III.	0·3657g	"	"	0·7887g	"	"	0·1415g	"
IV.	0·2625g	"	"	0·5705g	"	"	0·1030g	"

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Mittel
C.....	58·97	58·96	58·82	59·23	59·00
H.....	3·94	4·06	4·29	4·36	4·14

Die von mir gefundenen Zahlen stimmen mit den von Liebermann und Hörmann angegebenen nicht sehr gut überein und ich musste daher die Identität beider Verbindungen bezweifeln. Erst durch die Liebenswürdigkeit Professor Liebermanns, dem ich hiermit meinen besten Dank abstatte, bin ich in die Lage versetzt worden, durch vergleichende Versuche an seinem mir zur Verfügung gestellten Präparat die Identität beider Verbindungen constatiren zu können. Das Product zeigte dasselbe Aussehen wie das von mir dargestellte Acetylderivat und der Schmelzpunkt wurde bei 181 bis 183° (uncorr.) gefunden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2503g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5402g Kohlensäure und 0·0960g Wasser:

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	58·86
H	4·25

Der Übersichtlichkeit halber stelle ich die von mir (Mittel H.), die von mir am Präparat von Liebermann (H. am Präp. L.) und endlich die von Liebermann und Hörmann (L. u. H.) gefundenen Zahlen zusammen.

	Mittel H.	H. am Präpar. L.	L. u. H.
C	59·00	58·86	60·09
H	4·14	4·25	4·49

Durch diese Analyse ist, wie ich glaube, die Identität dieser beiden Verbindungen nachgewiesen. Da ich in beiden Fällen weniger Kohlenstoff erhielt, möchte ich nur erwähnen, dass ich mit Bleichromat verbrannt habe, so dass zu niedere Kohlenstoffzahlen ausgeschlossen erscheinen. Ausserdem will ich vorgreifend schon hier bemerken, dass die später zu erwähnende Methoxylbestimmung im Acetylramnetin Liebermanns auch für die Identität des von mir dargestellten Acetylramnetins mit dem von Liebermann und Hörmann spricht.

Die Verseifung wurde nach der neuen Methode von Liebermann¹ vorgenommen und ergab dieselbe bei Körpern verschiedener Darstellung folgendes Resultat:

I. 2·7830g	bei 100°	getrocknetes Acetylproduct	gaben	1·8092;
II. 2·3288g	" "	" "	" "	1·5105;
III. 1·4798g	" "	" "	" "	0·9587.

In 100 Theilen:

	I	II	III
Rhamnetin	65·01	64·86	64·72

Um die Constanz der Zusammensetzung des Acetylramnetins und damit des Rhamnetins selbst noch sicherer nachzuweisen, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt. Reines Rhamnetin wurde dreimal mit siedendem Alkohol ausgekocht und dann in das Acetylderivat umgewandelt und diese Procedur wurde bei ein und derselben Substanz viermal wiederholt, ohne dass sich der Schmelzpunkt oder die Verseifungszahl geändert hätten. Der Schmelzpunkt blieb constant bei 183 bis 185° und die bei der Verseifung erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

Beim ersten Versuch	erhielt ich	65·22%	Rhamnetin,
" zweiten	" " "	65·16%	"
" dritten	" " "	65·47%	"
" vierten	" " "	64·97%	"

Damit ist auch die Constanz der Zusammensetzung dieser Verbindung vollkommen erwiesen.

¹ Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Das aus dem Acetylderivat durch Verseifung erhaltene Rhamnetin zeigt alle seinerzeit von Liebermann und Hörmann angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

- I. 0·3418g bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·7480g Kohlensäure und 0·1179g Wasser;
 II. 0·2251g bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·4957g Kohlensäure und 0·0792g Wasser;
 III. 0·3191g bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·7008g Kohlensäure und 0·1145g Wasser

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
C	59·80	60·09	59·89	59·92
H	3·83	4·00	3·98	3·94

Die Differenz zwischen meinen Zahlen und denen von Liebermann und Hörmann ist beim Rhamnetin dieselbe wie beim Acetylramnetin. Leider war es mir nicht möglich auch hier die Elementaranalyse des Liebermann'schen Präparates zu wiederholen, doch glaube ich mit dem Nachweise der Identität der Acetylproducte denselben Beweis auch für das Rhamnetin erbracht zu haben.

Behandelt man das Rhamnetin mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl genau in der Weise wie ich es beim Quercetin beschrieben habe, so erhält man das Methylramnetin, welches sich bei einer genauen Untersuchung als mit Methylquercetin identisch erwiesen hat. Dass dies der Fall sein könnte habe ich schon aus den Daten von Liebermann und Hörmann geschlossen und habe auch dieser Vermuthung in der vorläufigen Mittheilung Ausdruck gegeben. Andererseits haben mich gewisse kleine Differenzen bewogen, die Identität dieser beiden Verbindungen in derselben Mittheilung zu bezweifeln. Diese Zweifel sind nun, wie weiterhin ersichtlich sein wird, ganz behoben und man kann heute die Thatsache, dass sowohl Rhamnetin als auch Quercetin dasselbe Methylderivat liefern, als experimentell vollkommen sicher festgestellt ansehen.

Das Methylramnetin ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in

Form sehr schöner, glänzender, gelber Nadeln fast vollständig aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde wiederholt bestimmt und immer constant bei 154 bis 155° gefunden. Liebermann und Hörmann geben für das Methylrhamnetin den Schmelzpunkt 156 bis 157° an. Der Schmelzpunkt des Methylquercetin liegt nach meiner Angabe¹ bei 156 bis 157°. Die Substanz krystallisirt ohne Wasser und die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3100g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7226g Kohlensäure und 0·1445g Wasser;
 II. 0·3002g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6967g Kohlensäure und 0·1398g Wasser;
 III. 0·2937g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6825g Kohlensäure und 0·1328g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
C	63·57	63·29	63·37	63·41
H	5·17	5·17	5·02	5·12

Das Mittel aus den von mir beim Methylquercetin gefundenen Zahlen¹ ist für C 63·71 %, für H 4·93 %, so dass in der Zusammensetzung die Identität beider Verbindungen als erwiesen angesehen werden kann.

Auch hier liegt eine Differenz zwischen meinen Zahlen und denen von Liebermann und Hörmann vor. Sie fanden C 64·81%, H 5·45%.

Kocht man das Methylrhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler, so erhält man genau wie beim Methylquercetin beim Eintragen in Wasser eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und scheidet sich daraus in Form schöner, weisser, glänzender Nadeln aus. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde constant bei 168 bis 169° gefunden, während ich für das Methylacetylquercetin 167 bis 169° angegeben habe.

¹ Monatsh. f. Chemie 1884, S. 83.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·4066g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9363g Kohlensäure und 0·1808g Wasser;
 II. 0·3903g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8965g Kohlensäure und 0·1765g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
C	62·80	62·62	62·71
H	4·94	5·02	4·98

Meine Zahlen für das Acetylmethylquercetin waren C: 62·68°, H: 4·90¹. Es ist also auch hier die gleiche Zusammensetzung beider Verbindungen als erwiesen zu betrachten. Vollends sicher wird die Identität beider Substanzen durch die Verseifung festgestellt. Dieselbe wurde nach der neuen Liebermann'schen Methode mit Schwefelsäure vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

- I. 1·3151g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·1738g Methylproduct;
 II. 1·0733g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9564g Methylproduct.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel bei Acetylmethylquercetin
Methylderivat . . .	89·25	89·11	89·20

Das wieder gewonnene Product wurde durch Schmelzpunkt und Analyse als unzersetztes Methylrhamnetin respective Methylquercetin charakterisirt.

Zur Controle habe ich noch die Verseifung nach dem Barythydratverfahren versucht, doch habe ich auch hier keine sehr gut übereinstimmenden Zahlen bekommen, da sie bis zu 1·5% differirten. Die beststimmenden waren 15·44% und 15·09% Essigsäure. Rechnet man die Essigsäure auf C₂H₂O um und addirt diese Zahl zum gefundenen Methylrhamnetin, so erhält man im Mittel 99·86%.

Wenn nun durch die vorhergehenden Versuche die Identität des Methylrhamnetins und des Methylquercetins genügend sicher

¹ l. c.

festgestellt ist, so habe ich es doch unternommen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylrhamnetin reines Quercetin darzustellen. Allerdings war noch ein anderer Umstand in dieser Beziehung für mich massgebend. Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich hervorgehoben, dass die Ausbeute an Methylquercetin sehr viel zu wünschen übrig lässt. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Quercetins in alkalischer Lösung war es daher gar nicht ausgeschlossen, dass das sogenannte Methylquercetin nicht vom Quercetin selbst, sondern von einem Zersetzungsproducte desselben derivire. War daher die Darstellung des Quercetins aus dem Methylquercetin schon von diesem Gesichtspunkte aus sehr wichtig, so hat dieselbe durch die in der letzten Zeit von Zeisel und mir¹ beim Phloroglucin gemachten Beobachtungen an Bedeutung gewonnen. In der That wird man bei Phloroglucinalkylderivaten jetzt der Zeisel'schen Bestimmungsmethode nicht enttrathen können. Bei sehr complicirten hochmolekularen Abkömmlingen des Phloroglucins wird aber die Alkylbestimmung mit der Rückverwandlung der Alkylderivate in die ursprüngliche Substanz Hand in Hand gehen müssen.

5 g aus Rhamnetin dargestelltes Methylquercetin wurden mit der zwanzigfachen Menge Jodwasserstoffsäure 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Quercetin in schön krystallisirtem Zustande wieder aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Acetylproduct umgewandelt.

Das Acetylproduct krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 191 bis 193° lag. Die Verseifung nach Liebermann mit Schwefelsäure gab folgendes Resultat:

1·1376 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6637 g Quercetin.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Mittel für Acetyl-</u>
		<u>quercetin²</u>
Quercetin.....	58·34	58·73

¹ Monatsh. f. Chemie 1888, S. 217.

² Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Die bei der Verseifung erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften des Quercetins und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3762g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·8184g Kohlensäure und 0·1122g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel für Quercetin
C	59·33	59·44
H	3·31	3·39

Es ist also kaum einem Zweifel unterworfen, dass sich hier Quercetin gebildet hat. Auf diesen Versuch gestützt, kann das Methylquercetin bestimmt als Derivat des noch unzersetzten Quercetins angesprochen werden. Ausserdem darf es als erwiesen betrachtet werden, dass ausser den durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren, keine weiteren Methylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind. Wäre dies nicht der Fall, so würde meinem in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Versuche zur Bestimmung der Molekulargrösse des Quercetins jede experimentelle Grundlage fehlen.

Bei der vollständigen Analogie des Methyl- und Aethylquercetins gilt das hier vom Methylquercetin Gesagte selbstverständlich auch für das Aethylquercetin.

Im Gegensatz zum Methylrhamnetin erwies sich das Aethylrhamnetin als eine bestimmt vom Aethylquercetin verschiedene Substanz. Dieselbe wird erhalten, wenn man das Rhamnetin genau in derselben Weise mit Kaliumhydroxyd und Jodaethyl behandelt, wie ich sie bei der Darstellung des Aethylquercetins beschrieben habe.

Das Aethylrhamnetin ist in kaltem Alkohol nicht gerade leicht löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe beim Erkalten in Form schöner gelber Nadeln aus, welche bei 106 bis 108° schmelzen und nicht den Habitus der Krystalle des Aethylquercetins zeigen. Dieses Product wurde wiederholt dargestellt und gereinigt, ohne dass der Schmelzpunkt sich geändert hätte. Da nun der Schmelzpunkt des Aethylquercetins bei 120 bis 122° gefunden wurde¹, so liegt hier eine Differenz vor, die auf eine

¹ Monatsh. f. Chemie 1884, S. 76.

Verschiedenheit beider Substanzen schliessen lässt; dieser Schluss wird auch durch die Analyse¹ gestützt.

0·1976 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4767 g Kohlensäure und 0·1090 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Aethylquercetin
C	65·78	66·40
H	6·13	6·23

Das Aethylrhamnetin lässt sich auch acetyliren und zwar erhält man merkwürdigerweise ein Acetylaethylrhamnetin, welches fast denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das Acetylaethylquercetin. Er wurde bei 155 bis 157° gefunden, während der des Acetylaethylquercetins bei 151 bis 153° liegt². Doch zeigt hier die Zusammensetzung genau dieselbe Differenz wie beim Aethylrhamnetin. Überdies kann durch Verseifung daraus das Aethylrhamnetin vom Schmelzpunkt 106 bis 108° immer wieder gewonnen werden, so dass man trotz des nahezu identischen Schmelzpunktes die beiden Substanzen doch als verschiedenen ansehen muss.

I. 0·2515 g bei 100° getrocknet gaben 0·5972 g Kohlensäure und 0·1390 g Wasser;

II. 0·3334 g bei 100° getrocknet gaben 0·7932 g Kohlensäure und 0·1821 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Acetylaethylquercetin
C	64·76	64·88	65·60
H	6·13	6·07	6·14

Die Verseifung nach Liebermann konnte hier nicht vorgenommen werden, da das Aethylrhamnetin bei 100° nicht getrocknet werden kann, ohne wenigstens theilweise zu schmelzen. Eine andere weniger genaue Methode konnte ich aber wegen

¹ Auch hier liefert, analog wie beim Quercetin, das Aethyl-, sowie das Acetylaethylrhamnetin, im Gegensatz zu den anderen Derivaten, nach Kupfer niedere, wenn auch constante Zahlen für den Kohlenstoff.

² Siehe vorhergehende Abhandlung.

der zu erwartenden geringen Differenz gegen die Zahlen des Acetylaethylquercetins nicht anwenden.

So ist denn hiemit sicher nachgewiesen, dass Rhamnetin und Quercetin identische Methyl-derivate liefern, während die Aethylabkömmlinge verschieden sind. Die Erklärung dieser Thatsache ist sehr einfach und drängt sich Einem fast von selbst auf. Das Rhamnetin muss selbst schon ein theilweise methylyirtes Quercetin sein, so dass wir dann im Aethylrhamnetin ein theilweise aethylirtes, theilweise methylyirtes Quercetin vor uns hätten. Inwieweit sich mit dieser Ansicht alle bisher über Rhamnetin und Quercetin bekannten Thatsachen vereinbaren lassen, soll Gegenstand unserer jetzigen Betrachtung sein.

Was zunächst die Elementaranalysen des Rhamnetins und Acetylramnetins betrifft, so ist die Differenz im Kohlenstoffgehalt gegen Quercetin und Acetylquercetin circa 0.8 %. Bedenkt man, dass Methylquercetin, welches die Molekulargrösse des Quercetins mit 584 angenommen, acht Methylgruppen besitzt, beiläufig 4 Procent Kohlenstoff mehr enthält als Quercetin, so sieht man, dass die Zahlen des Rhamnetins ganz gut auf die Formel eines Dimethylquercetins stimmen könnten.

Rhamnetin muss, 584 für Quercetin vorausgesetzt, als Dimethylquercetin das Molekulargewicht 612 besitzen; anderseits wird es acht Acetylgruppen aufnehmen, da Quercetin deren zehn bindet. Die Molekulargrösse des Acetylramnetin müsste demgemäss $612 + 8 \cdot 42 = 948$ sein. Rechnet man danach die bei der Verseifung nach Liebermann theoretisch zu erwartende Menge Rhamnetins, so erhält man 64.56 %, während das Mittel aus meinen sieben Bestimmungen 65.05 % beträgt.

Obwohl nun die bisher bekannten Thatsachen mit der Annahme, dass das Rhamnetin ein Methylquercetin sei, ganz gut übereinstimmen, so habe ich doch diese Ansicht durch weitere Versuche stützen zu müssen geglaubt.

Fürs Erste habe ich im Acetylramnetin nach Zeisel's Methode die durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Methylgruppen quantitativ bestimmt. Ich erhielt folgendes Resultat:

I. 0.4408 g bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0.2102 g Jodsilber;

II. 0·2564g bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0·1296g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
CH ₃ O.....	6·29	6·66	6·47

Für das Molekulargewicht 948 und zwei Methoxylgruppen berechnet sich 6·54% CH₃O.

Ich bemerke übrigens, dass beim Acetylramnetin die Methoxylbestimmung ganz ohne jede Schwierigkeit vor sich geht und dass ich hier den Zusatz von Essigsäureanhydrid entbehren konnte. In der That war es gerade dieser Umstand, der mich darauf gebracht hat, beim Methyl- und Aethylquercetin sowie auch beim Rhamnetin eine mit Essigsäureanhydrid versetzte Jodwasserstoffsäure anzuwenden. Ob aber hier, ausser der geringen Menge gebildeter Essigsäure, nicht noch andere Umstände dieses günstige Resultat bewirken, kann ich nicht entscheiden.

Die mit dem mir von Professor Liebermann gütigst zur Verfügung gestellten Acetylramnetin ausgeführte Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·3082g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1426g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel aus meinen
CH ₃ O.....	6·10	Zahlen
		6·47

Über die Identität beider Verbindungen kann daher kein Zweifel herrschen.

Nicht so einfach und glatt gestaltet sich die Methoxylbestimmung beim Rhamnetin selbst. Auch hier hatte ich genau mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen wie beim Methyl- und Aethylquercetin, aber schliesslich erhielt ich beim Rhamnetin bei Anwendung von Anhydrid und Jodwasserstoffsäure Zahlen, welche den beim Acetylramnetin gefundenen vollkommen entsprechen. Die Thatsache, dass diese Zahlen unter einander übereinstimmen, scheint mir nicht unwichtig, weil dadurch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Werthe beim Methyl- und Aethylquercetin erhöht wird.

Die analytischen Daten sind folgende:

- I. 0·2065g bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·1552g Jodsilber;
 II. 0·1953g bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·1447g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
CH ₃ O.....	9·91	9·77	9·84

Das Molekulargewicht 612 verlangt für zwei Methoxylgruppen 10·13% CH₃O.

Dass auch hier ein Biancoversuch mit dem Gemisch von HJ und Anhydrid vorgegangen ist, braucht wohl nicht erst erwähnt zu werden.

Schliesslich habe ich es nicht unterlassen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Rhamnetin selbst, Quercetin darzustellen, um dem Einwand zuvorzukommen, dass das Quercetin, respective Methylquercetin sich erst durch Einwirkung von alkoholischem Kali und nachherigem Methyliren aus Rhamnetin bilde. Die Darstellung, Reinigung und Acetylirung des gebildeten Quercetins geschah ganz auf dieselbe Weise, wie ich sie oben beim Methylquercetin beschrieben habe.

Das Acetylderivat schmolz bei 191 bis 194° und die Verseifung ergab folgendes Resultat:

4·4652g bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·6155g Quercetin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel für Aethylquercetin ¹
Quercetin.....	58·57	58·73

Das wiedergewonnene Quercetin wurde noch ins Bromproduct umgewandelt, dessen Schmelzpunkt wie früher bei 233 bis 235° gefunden wurde.

So wäre denn Rhamnetin bestimmt und sicher als Methylquercetin charakterisirt und zwar als Dimethylquercetin, wenn für das Quercetin das Molekulargewicht 584 angenommen wird.

¹ Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Bei dieser einfachen Beziehung beider Verbindungen könnte vielleicht die Art meiner Beweisführung als zu weitläufig erscheinen. Allein mit Rücksicht auf die complicirte, hochmolekulare Zusammensetzung des Quercetins sowie des Rhamnetins, glaubte ich mich durch zahlreiche wiederholte Versuche gegen jeden Irrthum sichern zu müssen und darin wird mir jeder Kenner der einschlägigen Literatur, wie ich glaube, Recht geben.

Da unsere Vorstellungen über die Constitution und Zusammensetzung des Quercetins leider noch immer mangelhaft und unvollkommen sind, so muss die Bestimmung des Ortes, wo die Methylierung stattgefunden hat, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Doch möchte ich schon heute mit aller Reserve aus der Thatsache, dass das Rhamnetin bei der Methoxylbestimmung nicht sehr gute Zahlen liefert, schliessen, dass es ein wenigstens theilweise im Phloroglucinrest methylieres Quercetin darstellt. Jedenfalls werden sich erst nach Feststellung dieser Thatsachen synthetische Versuche zur Darstellung des Rhamnetins aus Quercetin mit einiger Aussicht auf Erfolg anstellen lassen.
