

# Studien über Quercetin und seine Derivate

(VI. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

## Die Moleculargrösse des Quercetins.

Durch eine sorgfältige Untersuchung der Alkyl- und Acetyl-alkylderivate des Quercetins habe ich seinerzeit<sup>1</sup> gezeigt, dass der einfachste Ausdruck für die Moleculargrösse des Quercetins 292 ist. Daraus hat sich als Consequenz ergeben, dass von allen für das Quercetin vorgeschlagenen Formeln nur die von Löwe,  $C_{15}H_{12}O_7$ , richtig sein kann, weil nur diese allein mit der experimentell ermittelten Moleculargrösse in Einklang gebracht werden kann. Die Frage nach der wirklichen Grösse des Quercetinmoleküls musste aber selbstverständlich offen bleiben und die Entscheidung darüber hing wesentlich von der Rolle ab, die man dem Sauerstoffatom zutheilte, welches sich im Quercetinmolekül wohl acetyliret, aber nicht alkyliret liess. In Übereinstimmung mit dem beim Chinon und seinen Derivaten bekannten Übergang in Hydrochinonderivate beim Acetyliret, nahm ich, ebenso wie beispielsweise Buchka beim Gallein, auch im Quercetin zwei Chinonsauerstoffe an, und demzufolge war es nothwendig, die Löwe'sche Formel zu verdoppeln. Das Molekül des Quercetins wäre dann 608, und es war sehr unwahr-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, IX, 537

scheinlich durch eine der neueren Methoden zur Bestimmung der Moleculargrösse zu einem halbwegs brauchbaren Resultat zu gelangen. Aus diesem Grunde sind damals derartige experimentelle Bestimmungen unterblieben.

Diese Frage ist nun jetzt durch meine Erfahrungen beim Euxanthon in ein ganz anderes Stadium getreten. Es ist dadurch gezeigt worden, dass es durchaus nicht nothwendig ist, zur Erklärung dieses sonderbaren Verhaltens die Anwesenheit zweier Chinonsauerstoffe heranzuziehen. Eine Hydroxylgruppe verhält sich, wie wir gesehen haben, unter gewissen Verhältnissen bei der Alkylierung genau so, wie ich es seinerzeit beim Quercetin beschrieben habe. Berücksichtigt man fernerhin die sonstigen Analogien, die zwischen Quercetin und Euxanthon constatirt werden konnten, so kommt man zu dem Schlusse, dass in den Acetylalkylquercetinen höchst wahrscheinlich nur eine Acetylgruppe vorhanden sein wird, dass daher nach meinen Bestimmungen die Moleculargrösse des Quercetins 292 ist, und dass endlich consequenterweise die einfache, nicht verdoppelte Löwe'sche Formel die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allerdings muss die alte Formel von Löwe etwas modificirt werden, da die analytischen Daten, sowie manche andere Reactionen mehr für  $C_{15}H_{10}O_7$  als wie für  $C_{15}H_{12}O_7$  sprechen.

Nun konnte man auch mit einiger Aussicht auf Erfolg daran denken, die Frage durch Moleculargewichtsbestimmungen lösen zu können, und ich bin Herrn Prof. Ostwald sehr dankbar, der zwei Bestimmungen nach Beckmann in seinem Laboratorium ausführen liess.

Herr stud. R. Bach, der die Versuche unternahm, theilt mir hierüber Folgendes mit:

„Quercetin.

Lösungsmittel . . . . .	Alkohol
Menge des Lösungsmittels . . . . .	35·50 g
Angewandte Substanz . . . . .	0·5606 g
Siedepunkterhöhung . . . . .	0·07°
m. gefunden . . . . .	258
m. berechnet . . . . .	302.

## Acetyläthylquercetin.

Lösungsmittel .....	Äthylacetat
Menge des Auflösungsmittels .....	39·68 g
Angewandte Substanz .....	1·1587 g
Siedepunktserhöhung .....	0·190°
m. gefunden .....	402.

Hierauf stieg das Thermometer plötzlich, da der Barometerstand sich änderte. Nachdem das Thermometer wieder constant geworden war, erhielt ich auf Zusatz von 0·5757 g eine weitere Siedepunktserhöhung von 0·085°. Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 450. Die gesammte Erhöhung von 0·275°, hervorgerufen durch 1·7344 g Substanz, ergibt ein Moleculargewicht von 416, berechnet 456.“

Durch diese Bestimmungen ist die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Löwe'schen Formel um ein Bedeutendes erhöht worden. Trotzdem werde ich nicht ermangeln, dieselbe durch weitere Versuche nach anderen Methoden fester zu begründen.

Die folgende Zusammenstellung soll zeigen, in wie weit die bisher mit Sicherheit ermittelten analytischen Daten mit den für die Formel  $C_{15}H_{10}O_7$  geforderten übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden im Mittel		
1. Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$	C .....	59·60	59·64 <sup>1</sup>	
	H .....	3·31	3·39	
2. Acetylquercetin $C_{15}H_5O_2(OC_2H_3O)_5$	C .....	58·59	59·58 <sup>2</sup>	
	H .....	3·90	3·75	
	Verseifung	58·98	58·73 <sup>3</sup>	
3. Methylquercetin $C_{15}H_6O_3(OCH_3)$	C .....	63·68	63·72 <sup>2</sup>	63·41 <sup>5</sup>
	H .....	5·03	4·93	5·12
4. Acetylmethylquercetin $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(CO_2H_3O)$	C .....	62·81	62·68 <sup>2</sup>	62·71 <sup>5</sup>
	H .....	5·02	4·90	4·98
	Verseifung	89·44	89·20 <sup>4</sup>	

<sup>1</sup> Herzig, Monatshefte für Chemie, VI, S. 863.

<sup>2</sup> Ebenda, V, S. 72.

<sup>3</sup> Liebermann, Berl. Berichte, XVII, S. 1680.

<sup>4</sup> Herzig, Monatshefte für Chemie, IX, S. 537.

<sup>5</sup> Ebenda, IX, S. 548. Aus Rhamnelin.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
5. Äthylquercetin	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 66 \cdot 66 \\ \text{H} \dots\dots\dots 6 \cdot 28 \end{array} \right.$	66 \cdot 41 <sup>1</sup>
$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$		6 \cdot 23
6. Acetyläthylquercetin	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 65 \cdot 79 \\ \text{H} \dots\dots\dots 6 \cdot 14 \\ \text{Verseifung} \ 90 \cdot 78 \end{array} \right.$	65 \cdot 60 <sup>1</sup>
$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$		6 \cdot 14
		90 \cdot 65

Beim Bromderivat des Quercetins ergeben sich grössere Differenzen als zulässig sind. Die Maximaldifferenz ist 1 \cdot 2\% im Bromgehalt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass dieser Körper und das Acetylderivat desselben sehr schwer rein darzustellen sind, so zwar, dass es weder Liebermann noch mir gelungen ist, bei den verschiedenen Darstellungen genügend constante Zahlen zu bekommen. Bei einem erneuerten Studium dieser Derivate wird übrigens auch diese Differenz sich möglicherweise beheben lassen.

Ich habe seinerzeit nachgewiesen, dass der Farbstoff der Gelbbeeren, Rhamnetin, ein Methylderivat des Quercetins ist, und zwar hielt ich es, gemäss meiner damaligen Anschauung über die Moleculargrösse des Quercetins für Dimethylquercetin. Nimmt man die Formel des Quercetins mit  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  als wahrscheinlich an, so ist das Rhamnetin ein Monomethylquercetin und die bereits publicirten Analysen stimmen mit dieser Annahme so ziemlich überein.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Rhamnetin	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 60 \cdot 39 \\ \text{H} \dots\dots\dots 3 \cdot 79 \\ \text{OCH}_3 \dots\dots 6 \cdot 40 \end{array} \right.$	59 \cdot 92 <sup>2</sup>
$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)$		3 \cdot 94
		6 \cdot 47
Acetylramnetin	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 59 \cdot 50 \\ \text{H} \dots\dots\dots 4 \cdot 13 \\ \text{OCH}_3 \dots\dots 9 \cdot 81 \\ \text{Verseifung} \ 65 \cdot 29 \end{array} \right.$	59 \cdot 00 <sup>2</sup>
$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_4$		4 \cdot 14
		9 \cdot 84
		65 \cdot 03

<sup>1</sup> Herzig, Monatshefte für Chemie, V, S. 72.

<sup>2</sup> Ebenda, X, S. 548.

Was die Formel des Quercitrins betrifft, so entsteht die Frage, ob die Rhamnose darin in der Form  $C_6H_{12}O_5$  oder in der ihres Hydrats  $C_6H_{14}O_6$  vorhanden ist.

Die Entscheidung ist auf Grund der bisherigen Daten nicht möglich, da die Zahlen gerade in der Mitte liegen zwischen den theoretisch für diese beiden Möglichkeiten geforderten. Durch ein erneuertes Studium des Quercitrins wird es sich aber wohl ermitteln lassen, da die von der Theorie verlangten Zahlen doch immerhin bis zu 1.5% von einander differiren.

Hiemit glaube ich, die Formel  $C_{15}H_{10}O_7$  für das Quercetin ziemlich wahrscheinlich gemacht zu haben, obwohl ich noch einzelner kleiner Lücken in der Beweisführung mir wohl bewusst bin. Ich werde bestrebt sein, dieselben zu ergänzen und, wenn möglich, noch weitere Beweise dafür zu erbringen. Einen solchen Beweis möchte ich vorgreifend schon hier erwähnen. Es war bekannt, dass der Farbstoff des Fisetholzes, Fisetin, in naher Beziehung zum Quercetin steht, und J. Schmid<sup>1</sup> hat gefunden, dass das Fisetin sich vom Quercetin durch einen Mindergehalt der Gruppe  $CO_2$  unterscheidet. Er ging dabei beim Quercetin von der alten Liebermann'schen Formel  $C_{24}H_{16}O_{11}$  aus und bemerkt ausdrücklich, dass die Reactionen des Fisetins mit der Formel durchaus nicht stimmen, und dass dieselben vielmehr dahin deuten, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei. Nimmt man nun die Formel des Quercetins mit  $C_{15}H_{10}O_7$  als richtig an, so verschwindet diese Differenz zwischen Analysenzahlen und Reactionen beim Fisetin vollkommen. In meiner nächsten Abhandlung werde ich zeigen, dass sowohl die Zahlen von Schmid, als die von mir gefundenen ganz gut auf die Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  für das Fisetin stimmen, und dass damit auch die Reactionen des Fisetin vollkommen in Einklang zu bringen sind, so dass also in der That das Quercetin ein Monoxyfisetin wäre. Dieser Umstand scheint mir aber andererseits ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel  $C_{15}H_{10}O_7$  für das Quercetin zu sein.

<sup>1</sup> Berl. Berichte, XIX, S. 1742.