

Studien über Quercetin und seine Derivate

(IX. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Über die Formel des Quercitrins

von

J. Herzig und Th. v. Smoluchowski.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1893.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹ durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass dem Quercetin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zukommt. Obwohl nun die quantitative Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose genau studirt war, konnte man doch nicht auf Grund dieser Daten eine Formel des Quercitrins aufstellen, da es noch zweifelhaft war, ob die Rhamnose in der Form $C_6H_{12}O_5$ oder in der ihres Hydrats $C_6H_{14}O_8$ vorhanden ist. Diese Frage hätte nur durch die Elementaranalyse entschieden werden können und gerade dabei zeigte es sich, dass die von Rigaud und Herzig herrührenden, unter einander übereinstimmenden Zahlen mit den von der Theorie geforderten keine genügende Übereinstimmung zeigten. Das Quercitrin ist der Reihe nach von Rigaud,² Liebermann und Hamburger³ und Herzig⁴ analysirt worden und die von diesen Autoren gefundenen Zahlen sind folgende:

¹ Monatshefte für Chemie, 1891. S. 172.

² Ann. Ch. Pharm., XC, S. 283.

³ Berl. Ber., 1879, S. 1178.

⁴ Monatshefte für Chemie, VI, S. 863.

	Rigaud			Liebermann und Hamburger		Herzig				
C	53.04	53.47	53.66	54.46	54.27	52.96	53.04	52.90	53.09	53.03
H	5.03	4.91	5.22	5.04	5.11	5.01	5.06	4.99	4.99	4.84

Von diesen Zahlen stimmen nur die von Liebermann und Hamburger auf die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ ($C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6 - H_2O$). Zur Feststellung der Quercitrinformel war daher ein erneuertes analytisches Studium dieses Körpers dringend geboten, und zwar schon deshalb, weil die Analysen von Herzig seinerzeit nach der Kopfer'schen Methode gemacht wurden, von der es seither bekannt wurde,¹ dass sie bisweilen constante und doch falsche Zahlen liefern kann. Seitdem hat sich der Eine von uns durch Versuche überzeugen können, dass das Quercetin nach Kopfer richtige Zahlen liefert, während die Kohlenstoffzahlen bei der Analyse der Rhamnose nach dem Kopfer'schen Verfahren constant zu nieder ausfallen.

Diese Untersuchung ist von uns an zwei von Tromsdorff und Merck bezogenen Präparaten ausgeführt worden und im Folgenden sollen die Resultate mitgeteilt werden.

Das Tromsdorff'sche Präparat wurde dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Analyse I). Dieses Präparat wurde neuerdings zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Analyse II). Endlich ist dieses Quercitrin noch zweimal mit einer ungenügenden Menge Wassers ausgekocht worden, wobei sowohl das ungelöste, sowie das aus Wasser ausgeschiedene Quercitrin analysirt wurde (Analyse III und IV).

Das Präparat von Merck wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt (Analyse V). Dieses Quercitrin wurde schliesslich mit einer ungenügenden Menge Wassers ausgekocht, wobei beinahe die Hälfte ungelöst zurückgeblieben ist. Aus der heissen wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten Quercitrin aus, welches analysirt wurde (Analyse VI).

I. 0.2612 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5189 g Kohlensäure und 0.1136 g Wasser.

II. 0.2568 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5092 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

¹ Zeisel, Monatshefte, VIII, 557. Herzig, Monatshefte für Chemie, IX, S. 541 und 557.

- III. 0·2203 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4368 g Kohlensäure und 0·0949 g Wasser.
- IV. 0·2500 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4975 g Kohlensäure und 0·1072 g Wasser.
- V. 0·2507 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4924 g Kohlensäure und 0·1091 g Wasser.
- VI. 0·2272 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4492 g Kohlensäure und 0·0989 g Wasser.

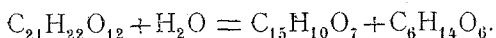
In 100 Theilen

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C. . .	54·18	54·08	54·08	54·27	53·57	53·92
H. . .	4·83	4·73	4·78	4·76	4·83	4·84

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die von uns gefundenen Zahlen mit denen von Liebermann und Hamburger ganz gut überein und wir können daher dem Quercitrin die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ zuerkennen.

Mittel Liebermann und Hamburger	Mittel Herzig und Smoluchowski	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_{12}$
54·36	54·01	54·08
5·07	4·78	4·76

Die Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose würde demgemäss im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen



Diese Gleichung erfordert 64·80% Quercetin, während das Mittel aus den von Herzig¹ erhaltenen Zahlen 63·85% beträgt.

Somit wäre auch die Formel des Quercitrins genau festgestellt und es stimmen daher alle bisher dargestellten Derivate des Quercetins mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ überein. Eine Ausnahme hievon bildet noch immer das vermeintliche Tribromquercetin von Liebermann, dessen erneuertes genaues Studium wir bereits begonnen haben.

¹ Monatshefte für Chemie, VI, S. 863.