Zur Formel der Quercetinderivate

von

Prof. Dr. C. Liebermann in Berlin.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1895.)

In einer Abhandlung von J. Herzig, Ȇber Quercetin und seine Derivate« (Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. vom 29. November 1894, S. 2)¹ findet sich bezüglich des früher von mir dargestellten »Tribromquercetins« folgende Stelle:

»Dieses Präparat habe ich, wie alle anderen Derivate, zur Controle nach den Angaben von Liebermann und Hamburger dargestellt, habe es nie als reines Tribromquercetin angesprochen, sondern im Gegentheil erklärt, dass ich es als solches nicht betrachten kann, und dass es überhaupt auf gar keine Formel recht stimmt.«

Weiterhin weist Herzig darauf hin, dass diese Verbindung nach seiner Formel des Quercetins $C_{15}H_{10}O_7$ Dibromquercetin sei, ohne indess hervorzuheben, dass mein »Tribromquercetin sich auf eine ganz andere Formel — $C_{24}H_{16}O_{11}$ — des Quercetins bezieht.

Diese etwas unklare Ausdrucksweise Herzig's kann leicht zu einer irrthümlichen Ansicht über meine analytischen Resultate in der Quercetinreihe² führen, wie dies auch bereits in einem Referate über die obenerwähnte Sitzung thatsächlich der Fall gewesen ist. Ich möchte daher bitten, meine damaligen Analysen aus der Quercetinreihe, auch mit Bezug auf Herzig's neue Formel des Quercetins, hier reproduciren zu dürfen.

Meine von Herzig angezogenen Analysen des Tribromquercetins $C_{24}H_{13}Br_3O_{11}$

¹ Monatshefte der Chemie, Bd. 15, S. 684.

² Berichte der Deutschen chem. Gesellsch , Jahrg. 1884, S. 1680 ft.

	Mittel von vier gut unter sich stimmenden Analysen	
C	39.45	39.13
Н	$1 \cdot 96$	$1 \cdot 74$
Br	33.70	$34 \cdot 78$

stimmen im Kohlenstoff und Wasserstoff recht gut, im Brom nur um 1% abweichend, mit der Formel von Herzig überein. Herzig vermochte keine besseren Resultate bei der Analyse zu erzielen, schädigte vielmehr die Substanz durch zu häufiges Umkrystallisiren. Dass in dieser Differenz ein Grund zu einem besonderen Hinweis auf die Unreinheit meiner Verbindung liegen sollte, kann ich nach meinen bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Farbstoffe nicht recht einsehen; die Verbindung hätte wohl vielmehr als Stütze für die Formel C₁₅H₁₀O₇ des Quercetins von Herzig mitherangezogen werden können.

Ich hätte es überhaupt wohl verstanden, wenn Herzig meine Analysen vom Jahre 1884 zur Begründung seiner Quercetinformel benützt hätte. Sie stimmen, wie früher zu der meinigen, so auch zu Herzig's Formel so scharf, wie es nur immer gewünscht werden kann und nur selten in der Farbstoffliteratur vorkommt. Ich werde hier im Auszug die sämmtlichen 20 Analysen von Quercetin und Quercetinderivaten wiedergeben, welche in meiner citirten Arbeit in extenso angeführt sind, und sie mit den zugehörigen Formeln von Herzig vergleichen.

Quercetin.

Mittel aus drei stimmenden Analysen		Berechnet $C_{15}H_{10}O_7$
C	$. \frac{1}{59.73\%_{0}}$	$59.60^{\circ}/_{0}$
$H\ \dots\dots$. 3.56	3.31

Acetylquercetin.

	Mittel aus zwei stimmenden Analysen	Berechnet $C_{15}H_5(C_9H_3O)_5O_7$	
C	$. {58.65\%_{0}}$	58.59%	
H		3.91	
		14*	

Quercetingehalt dieser Verbindungen.

Mittel aus sechs stimmenden Analysen
$$C_{15}H_5(C_2H_3O)_5O_7$$

Quercetin $58 \cdot 73^{\circ}/_{\circ}$ $58 \cdot 98^{\circ}/_{\circ}$

Acetylbromquercetin (zu dem obigen gebromten Quercetin gehörig).

	Mittel aus zwei nmenden Analysen	Berechnet für $C_{15}H_3Br_2(C_2H_3O)_5O_7$
~ _		
C	$44.85^{\circ}/_{\circ}$	$44 \cdot 77^{\circ}/_{0}$
Н	$2 \cdot 86$	$2 \cdot 68$
Br	$23 \cdot 66$	$23 \cdot 88$

Gehalt letzterer Verbindung an obigem gebromten Quercetin.

	Mittel aus zwei	Berechnet für
	stimmenden Analysen	$C_{15}H_3Br_2(C_2H_3O)_5O_7$
$C_{15}H_8Br_2O_7$.	$69.57^{\circ}/_{0}$	$68.66^{\circ}/_{0}$

Bei meiner damaligen Arbeit hatte ich den Versuch gemacht, ob sich für das Quercetin und einige verwandte Farbstoffe, zu deren richtiger Formulirung die damaligen chemischen Kenntnisse nicht ausreichten, die Formeln vielleicht mehr empirisch finden liessen durch Herstellung möglichst gut krystallisirender und rein zu gewinnender näherer Derivate (Substitutionsproducte, Acetylverbindungen u. dergl.) und durch die genaue Analyse und Spaltung derselben. Die so von mir gewonnenen Formeln habe ich selbst nie als definitive, sondern nur als den zeitig besten Ausdruck angesehen. Insofern bin ich mit jeder anderen Formulirung, welche sich auf bessere theoretische Grundlagen stützt und den analytischen Befunden Rechnung trägt, einverstanden.

Eine solche verbesserte Formel für das Quercetin, welche auf der dankenswerthen Erweiterung unserer Kenntnisse in der Quercetingruppe durch Herzig beruht, scheint mir auch die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ von Herzig zu sein, wenn sie auch vielleicht noch nicht als definitiv bewiesen gelten kann.