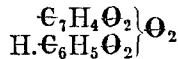


Die Carbohydrochinonsäure liefert bei der Destillation nach Lautemann Brenzkatechin, nach Hesse Hydrochinon.

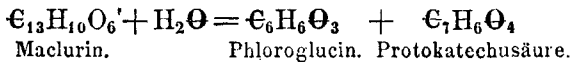
Lautemann hält die Protokatechusäure und Carbohydrochinonsäure für identisch, Hesse nur für isomer (Ann. CXII, 221). Von der Erledigung dieser Frage würde es abhängen, ob unsere Säure gleichfalls identisch ist mit der Carbohydrochinonsäure.

Alle ihre Eigenschaften und Verhältnisse weisen darauf hin, dass sie Protokatechusäure ist.

Ist diese, wie Strecker annimmt, zweibasisch, so gestaltet sich die Formel des Maclurins zu



und es entspricht dann dem Phloretin, oder allgemein den zusammengesetzten Aethern. Mit Alkalien erhitzt, zerfällt es diesen entsprechend und giebt:



## LXV.

### Ueber den Quercitrinzucker.

Von

**H. Hlasiwetz** und **L. Pfaundler.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität Quercetin aus Quercitrin erhielten wir mehrere Lothe eines Zuckers, dessen Eigenschaften mit den vorhandenen Angaben über den Quercitrinzucker so wenig übereinstimmten, dass wir eine Wiederholung auch der Versuche über seine Zusammensetzung für nothwendig hielten.

Unser Quercitrin war aus Quercitronrinde nach Rochleder's Methode dargestellt. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Quercetin abgeschieden, die davon getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt, und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft.

Nach wenigen Stunden schon war der Zucker in grossen Krystalldrusen und Krusten krystallisirt, erschien mit Wasser ab gespült beinahe farblos, und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus der mit etwas Thierkohle aufgekochten Lösung völlig rein erhalten. Es ist bemerkenswerth, wie schön und leicht er krystallisirt. Die Krystalle bilden sich meistens ausserordentlich regelmässig aus und erreichen mehr als  $\frac{1}{4}$  Zoll im Durchmesser; sie sind absolut farblos, durchsichtig, glänzend, hart und mindestens eben so schön wie der bestkrystallisirte Rohrzucker.

Prof. Reuss in Prag fand, dass sie in ihren Combinationen, sowie in ihren Abmessungen ganz mit jenen des Rohrzuckers übereinstimmen. Nur das makrodiagonale Pinakoid  $\infty \check{P}\infty$ , das beim Rohrzucker fast constant, und zwar meist stark entwickelt ist, fehlt, was den Krystallen einen auffallenden Habitus ertheilt\*).

Als Löslichkeitsverhältniss in Wasser wurde bei 18° C. 47,09 Theile zu 100 Theilen Wasser, d. i. 1 Theil Zucker in 2,09 Theilen Wasser gefunden. Sie lösen sich auch leicht selbst in absolutem, erwärmten Alkohol. Sie krachen zwischen den Zähnen und schmecken süsser als Traubenzucker. Ihre Lösung dreht die Polarisationssebene. Bei einem Ge-

\*) Es wurden sechs Krystalle gemessen:

$$\text{Krystall Nr. 1: } oP \cdot \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot - \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot - \frac{P\infty}{2} \cdot \infty P.$$

$$\text{„ 2: } oP \cdot \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot - \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot \frac{P\infty}{2} \cdot \infty P \cdot \infty P\infty.$$

„ 3: wie Nr. 2.

$$\text{„ 4: } oP \cdot \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot - \frac{\check{P}\infty}{2} \cdot \infty P, \text{ Spuren von } \frac{P}{2}.$$

„ 5: wie Nr. 1.

$$\text{„ 6: wie Nr. 1 mit Spuren von } \frac{P}{2}.$$

halte derselben von 10,23 p.C. Zucker beobachteten wir in einer 128 Mm. langen Röhre bei der Uebergangsfarbe eine Drehung von  $1^{\circ}$  nach rechts. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des Zuckers zu  $0,0763^{\circ}$ , dessen Verhältniss zu Quarz: 0,00318. Gährungsfähigkeit konnte nicht beobachtet werden. Kalte Schwefelsäure färbt schwach gelb, erwärmte dunkelbraun; ätzende Alkalien und Barytwasser färben beim Erwärmen gleichfalls dunkelgelb bis braun.

Die Analysen führen zu den Formeln  $C_6H_{14}O_6$  für die lufttrockene und  $C_6H_{12}O_5$  für die wasserfreie Substanz.

$C_6H_{14}O_6$ .	I.	II.
C 39,56	39,45	39,32
H 7,69	7,92	7,95
$C_6H_{12}O_5$ .	IV.	V.
C 43,90	43,58	43,53
H 7,32	7,45	7,34
$C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$ .	III.	
$H_2O$ 9,89	9,98	

Ueber das Reductionsvermögen des Zuckers für Kupferoxyd in alkalischer Lösung wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, zu denen eine Fehling'sche Flüssigkeit diente, davon 10 C.C. durch 0,05 Grm. Traubenzucker reducirt wurden. Von einer Lösung unseres Quercitrinzuckers, die in 100 C.C. 0,2 Grm. enthielt wurde für 10 C.C. der Kupferlösung in sechs untereinander übereinstimmenden Versuchen 26,44 C.C. verbraucht.

Man hat hiernach:

1000 C.C. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,000 Traubenzucker.

1000 C.C. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,288 Quercitrinzucker.

*Nitroverbindung.* Trägt man den gepulverten Zucker in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure ein, indem man die Verhältnisse einhält wie bei der Darstellung des Nitromannits, so löst er sich zunächst ohne Gasentwicklung auf, und bald nachher scheidet sich eine weisse, zähe, bald hart werdende Substanz ab, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrt. Sie ist unlöslich

in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol. Sie krystallisirt zu erhalten gelang nicht, und man musste sich daher mit der Reinigung des Lösens in Alkohol und Fällen mit Wasser begnügen.

Sie schmilzt schon unter 100°. Ein Hammerschlag bewirkt eine schwache Explosion.

Die Analyse gab:

	$C_6 \left( \begin{smallmatrix} 3(N\Theta_2) \\ H_9 \end{smallmatrix} \right) \Theta_5$	Gefunden.
C	24,08	24,41
H	2,01	3,05
N	14,04	14,21

Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure erhält man als Hauptproduct eine der Zuckersäure ähnliche Säure, deren Verhältnisse genauer zu ermitteln wir später beabsichtigen. Oxalsäure wird hierbei nur spurenweise gebildet.

Ein Versuch, den Zucker durch Jodwasserstoff zu reduciren, zeigte, dass sich eine aromatisch riechende, ätherartige, ölige Jodverbindung bildet.

---

Man sieht, dass der untersuchte Zucker isomer ist mit dem Mannit und dem Melampyrin oder Dulcit\*). Er hat zum Unterschiede von den beiden genannten den niedrigsten Schmelzpunkt (etwa 107° C., Mannit 160°\*\*), Dulcit 182°) und verwandelt sich dabei in eine dem Mannitan analoge und damit isomere, wasserärmere Verbindung. Er hat ferner ein Rotationsvermögen, was den beiden anderen abgeht, er löst sich in warmem absoluten Alkohol leicht, während sich jene sehr wenig lösen, und er gab weder eine Barytverbindung noch bei der Oxydation Schleimsäure wie der Dulcit. Es ist aber auch gewiss, dass unser Zucker nicht identisch sein kann mit demjenigen, den zuerst Rigaud

---

\*) Vergleiche Gilmer, Ann. d. Chem. CXXIII, 373; Erlenmeyer u. Wanklyn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 5. Jahrg. p. 641.

\*\*) Linnemann findet für den aus dem Zucker dargestellten 165—166°.

als Quercitrinzucker beschrieben hat\*). Dessen Lösung braucht zum Krystallisiren 5—6 Tage, die Krystalle sind hellgelb und drehen die Polarisationssebene nicht.

Dieselben Eigenschaften scheinen Zwenger und Dronke am Quercitrinzucker beobachtet zu haben\*\*). Rigaud findet ferner die Formel  $C_{12}H_{15}O_{15} = C_{12}H_{12}O_{12} + 3.HO$ . Zwenger und Dronke nehmen  $C_{12}H_8O_3 + 6 Aq.$  an\*\*\*).

Die Verschiedenheit unseres Zuckers von dem Rigaud'schen Quercitrinzucker veranlasst uns, denselben mit den Namen *Isodulcit* zu bezeichnen, und wir kommen bei dieser Gelegenheit auf eine Ansicht zurück, die der Eine von uns schon früher ausgesprochen hat, dass es nämlich Quercitrine gebe, die verschiedene Zuckerarten enthalten†). Diess hat an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches. Können sich in einer und derselben Pflanze mehrere Zuckerarten bilden, — und man weiss, dass Traubenzucker häufig neben Mannit vorkommt, — so ist es leicht zu begreifen, dass diese auch analoge Verbindungen mit einem zweiten Körper eingehen können, die um so ähnlicher sein werden, je ähnlicher die Zuckerarten sind. Solcher Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten kennt man jetzt nachgerade genug, um sie als Stütze dieser Ansicht zu gebrauchen. Das Rutin, das Robinin, wahrscheinlich auch das Rhamnin sind Verbindungen die sich unter einander und von dem Quercitrin nicht wesentlicher unterscheiden, als die Quercitrine aus der Färbereiche unter einander††). Man wird ohne Zweifel einmal aus dem Quercitrin einen Gattungsbegriff bilden, und die Arten dieser Gattung ver-

\*) Ann. XC, 295.

\*\*\*) Ann. Suppl. I, p. 269.

\*\*\*) Ann. CXXIII. 157.

†) Ann. CXII, 113.

††) Wir bedauern, das Quercitrin selbst, welches uns den neuen Zucker lieferte, nicht analysirt zu haben. Wir haben den ganzen Vorrath zersetzt, da sich eine solche Verschiedenheit nicht von vorn herein vermuthen liess. Vielleicht erhalten wir in der Folge noch eine Quantität desselben, mit der sich der Versuch nachtragen lässt.

halten sich dann nicht anders als z. B. die Aetherarten einer und derselben Säure.

Es ist sehr möglich, dass der Rigaud'sche Zucker =  $C_6H_{12}O_6$  derjenige ist, aus dem sich in der Pflanze unter gewissen Vegetationsbedingungen der von uns gefundene  $C_6H_{14}O_6$  bildet, gerade so wie aus Traubenzucker durch Gährung oder auf rein künstlichem Wege\*) unter Wasserstoffaufnahme Mannit entsteht.

---

## LXVI.

### Chemische Notizen.

Von

Franz Stolba.

#### 1) Zur Bestimmung des Wassergehaltes der krystallisirten Borsäure.

Versuche, die Borsäure mittelst Kieselflussssäure maassanalytisch zu bestimmen, nöthigten mich zur Bestimmung des Wassergehaltes einer vorrätigen, mit aller Sorgfalt selbst bereiteten krystallisirten Borsäure. Diese Bestimmung wurde in ganz einfacher Art ausgeführt. Ich hatte gefunden, dass eine Auflösung von 4 Theilen krystallisirtem Borax und 1 Theil krystallisirter Borsäure, so vorsichtig destillirt, dass nichts überspritzen konnte, ein von Borsäure freies Destillat lieferten. Gestützt auf diese Erfahrung wurden 4 Gewichtstheile reiner Borax in einem geräumigen Platintiegel in der eben genügenden Menge heissen Wassers gelöst und der erhaltenen Auflösung 1 Gewichtstheil der Borsäure mit der Vorsicht, jeden Verlust möglichst zu vermeiden, zugefügt. Die Borsäure senkte sich rasch zu Boden und ging beim vorsichtigen Drehen des Tiegels sehr bald in Lösung über. Diese Auflösung wurde im Luftbade sehr

---

\*) Linnemann, Ann. d. Chem. CXXIII, 136.