

176. Notiz über das Quercitrin.

Von Dr. D. H. Brauns aus Haarlem.

Das Quercitrin, ein Rhamnosid, welches in der Rinde von *Quercus tinctoria* Mich. vorkommt, hat schon häufig den Gegenstand von mehr oder minder eingehenden Untersuchungen gebildet¹⁾. Obschon hierdurch die chemische Natur der Spaltungsprodukte dieser Verbindung sicher festgestellt ist, gehen die Ansichten über die Formel derselben, selbst wenn man von den älteren, an sich unrichtigen Beobachtungen absieht, zur Zeit noch auseinander.

Durch Elementaranalysen und Molekulargrößebestimmung des bei 120—130° getrockneten Quercitrins, sowie durch die quantitative Bestimmung des bei der Spaltung gebildeten Quercetins und Isodulcits (gelangte Wachs²⁾) zu dem Schluß, daß dem exsiccatorgetrockneten Quercitrin die Formel $C_{31}H_{20}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$ zukommt. Herzig³⁾ gibt dem Quercitrin, bei 100° getrocknet, dagegen die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$. Ich habe versucht, die Ursache dieser verschiedenen Angaben aufzuklären. Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Quercitrin Merck wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurde es je in wenig kochendem Alkohol gelöst und diese Lösung mit so viel heißem Wasser versetzt, daß eine Trübung entstand. Die Flüssigkeit wurde alsdann, nach dem Filtrieren, durch langsame Abkühlung und freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht. Dieses Quercitrin stimmte in seinen Eigenschaften mit den bezüglichen Literaturangaben überein. Exsiccatorgetrocknet schmolz es bei 174—176°. Wachs fand 173,7°, Herzig 173—176°. Das bei 120—130° getrocknete Quercitrin schmolz, entsprechend den Angaben von Wachs, schon bei 168°.

Exsiccatorgetrocknetes Quercitrin verlor

	1.	2.	Mittel:
bei 100°	2,23	2,94	2,58%
„ 110°	3,17	3,54	3,35 „
„ 120°	4,88	4,66	4,77 „
„ 130°	6,15	6,29	6,22 „

Bei 140° trat eine weitere Gewichtsabnahme nicht ein. Für $C_{31}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ berechnen sich 7,44% H_2O ; die bei 130° gefundene, auf lufttrockenes Quercitrin berechnete Wassermenge betrug

1) Vergl. Inauguraldissertation Marburg 1904.

2) Inauguraldissertation Dorpat 1893.

3) Monatsh. f. Chem. 14, 53.

7,49%, bez. 7,45%. Dem lufttrockenen Quercitrin dürfte hiernach die Formel $C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ zukommen.

Beim Stehen an der Luft wurden von dem

			1.	2.
bei 100°	abgegebenen	Wasser	—	0,18%
" 110°	"	"	0,38	0,59 "
" 120°	"	"	1,57	1,46 "
" 130°	"	"	3,52	3,32 "

nicht wieder aufgenommen. Bei Temperaturen über 100° scheint somit das Quercitrin zum Teil eine molekulare Umlagerung zu erleiden.

Bei Wassertrockenschranktemperatur verlor lufttrockenes Quercitrin im Vakuum 7,26% an Gewicht. Von dieser Wassermenge wurden beim Stehen an der Luft 0,73% nicht wieder aufgenommen.

Im Vakuumexsiccator verlor lufttrockenes Quercitrin 4,83% an Gewicht. Diese Wassermenge wurde an der Luft vollständig wieder aufgenommen. Das Gleiche war der Fall bei Quercitrin, welches bei 80° im Vakuum 6,8, bez. 7% an Gewicht verloren hatte. Ueber die Details dieser Wasserbestimmung siehe Inauguraldissertation Marburg 1904.

Das bei 100° getrocknete Quercitrin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,2699 g gaben 0,5335 g CO_2 und 0,1191 g H_2O .

2. 0,2665 " " 0,5334 " " " 0,1174 " "

Gefunden:		Berechnet für	Herzig
1.	2.	$C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$:	im Mittel:
C 53,91	54,58	54,06	54,01
H 4,94	4,93	4,75	4,78.

Bei 2 war die Temperatur beim Trocknen auf 105° gestiegen. (Quercitrin, welches bei 120—130° getrocknet war, ergab:

1. 0,195 g lieferten 0,4011 g CO_2 und 0,0852 g H_2O .

2. 0,2020 " " 0,4170 " " " 0,0886 " "

Gefunden:		Berechnet für	Wachs
1.	2.	$C_{21}H_{20}O_{11}$:	im Mittel:
C 56,10	56,30	56,20	56,12
H 4,89	4,91	4,46	4,58.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die Differenz in den Angaben von Herzig und Wachs nur durch die verschiedene Temperatur bedingt wird, bei der das Quercitrin getrocknet wurde. Wasserfrei dürfte demselben die Formel $C_{21}H_{20}O_{11}$, lufttrocken $C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$ zukommen.