

В
Николай Валяшко.

РУТИНЪ ИЗЪ РУТЫ

(Ruta graveolens L.)

Химическое изслѣдованіе.

Диссертация на степень магистра фармаціи.

—♦—

Н. С. БОКАРИУ

760

ХАРЬКОВЪ.

Типографія «Печатное Дѣло» кн. К. Н. Гагарина, Ключковская, № 5-й.
1903.

64322

11 НОЯ 2012

Д.

Дисс
64322
Валашко Н.

Рутинъ изъ руты

27.01.11.	СБО	1903г.
"Врени"	ХХІІІ	воет
воет		

64322

N 12539

Николай Валашко.

615.3

B-16

РУТИНЪ ИЗЪ РУТЫ

(Ruta graveolens L.)

Химическое изслѣдованіе.

Диссертация на степень магистра фармаціи.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. мед. института

Н. С. БОКАРИУС.

Переучет
1966 г.

ХАРЬКОВЪ.

Типографія «Печатное Дѣло» кн. К. Н. Гагарина, Ключковская, № 5-й,
1903.

1950

Поручет-60

11 ноя 2012

РУТИНЪ ИЗЪ РУТЫ

Дозволено цензурою. Г. Харьковъ. 19-го Апрѣля 1903 года.

Н. С. БОКАРИНЪ

1903

11 ноя 2012

ПОЛОЖЕНІЯ

къ диссертации, подъ заглавіемъ: Рутинъ изъ руты,
Николая Валяшко.

1. Желательно для обозначенія вообще эфиробразныхъ соединенийъ съ сахарами принятіе начертанія *глюкозиды*; начертаніе же *глюкозиды* должно быть удержано для соединенийъ съ глюкозою, винограднымъ сахаромъ, подобно тому, какъ соединенія съ другими сахарами называются: рамнозиды, галактозиды, фруктозиды и проч.

Такимъ образомъ, первое названіе будетъ служить для обозначенія принадлежности къ большой группѣ веществъ, характеризующихся способностью давать при гидролизѣ, на ряду съ какимъ-нибудь другимъ веществомъ, тотъ или иной сахаръ, второе же, подчиненное первому, для веществъ дающихъ при гидролизѣ только виноградный сахаръ—глюкозу.

2. Правило Kostaneck'аго и Dreher'a, по которому гидроксилъ, находящійся въ орто-положеніи къ карбонильной группѣ, не алкилируется или алкилируется съ трудомъ, справедливо при алкилированіи іодистыми алкилами, по отношенію же къ ди-метил-сульфату оно не оправдывается.

3. Реакція Селиванова не можетъ служить безусловнымъ указаніемъ на присутствіе левулезы, или вообще кетозъ, въ сиропахъ, полученныхъ при гидролизѣ глюкозидовъ.

4. Данныя работы Tschirch'a и Polacco (Arch. d. Pharm. 238, 459, 1900) о дѣйствующихъ началахъ ягодъ *Rhamnus Cathartica* не вѣрны. Слабительное дѣйствіе ихъ зависитъ, по видимому, не только отъ выдѣленнаго ими въ ничтожномъ количествѣ эмолина, но также еще и отъ ряда другихъ соеди-

нений, дающихъ реакцію Bornträger'a, характерную для производныхъ антрахинона, обладающихъ, какъ извѣстно, слабительнымъ дѣйствіемъ.

5. Установленная Perkin'ымъ (Journ. of Chem. Soc. 81, 473, 1902) формула робинина и данныя о его составѣ не вѣрны. Робининъ имѣетъ формулу: $C_{33}H_{40}O_{19}$, и расщепляется при гидролизѣ на красящее вещество, $C_{15}H_{10}O_6$, галактозу и двѣ частицы рамнозы по уравненію:



6. Производныя флавона и флавоноля принадлежатъ къ ряду псевдо-кислотъ.

СОДЕРЖАНІЕ.

	СТР.
Введение	1
I. Рутинъ изъ руты:	
Литература	9
Способъ полученія рутина	15
Свойства рутина	17
Опредѣленіе кристаллизационной воды и элементарный анализъ рутина	19
Расщепленіе рутина	23
II. Кверцетинъ:	
Литература	25
III. Кверцетинъ изъ рутина:	
Приготовленіе и свойства	36
Кристаллизационная вода	37
Элементарный анализъ	39
Ацетил-кверцетинъ	40
Алкилированіе кверцетина	43
Тетра-этил-кверцетинъ	44
Три-этил-кверцетинъ	47
Ацетил-тетра-этил-кверцетинъ	48
Триметил-кверцетинъ	50
Пента-метил-кверцетинъ	51
Расщепленіе кверцетина	52
IV. Сахаръ рутина.	
Рамноза	55
Глюкоза	61
Заключеніе	66
Другія составныя части руты:	
Алкалондъ	70
Рутовая кислота	71
Рутовая смола	72
Кумаринообразное вещество	72

Объясненіе сокращеній въ названіяхъ журналовъ.

- Ann.—J. Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).
Arch. d. Pharm.—Archiv der Pharmacie.
Ber.—Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. de la soc. chim.—Bulletin de la Société Chimique.
Chem. C.—Chemisches Central-Blatt.
Jahresb.—Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Journ. Chem. Soc.—Journal of the Chemical Society of London.
Journ. f. pr. Chem.—Journal für praktische Chemie.
Monatsh. f. Ch.—Monatshefte für Chemie.
Wien. ak. Ber.—Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der
Wissenschaften, Wien.

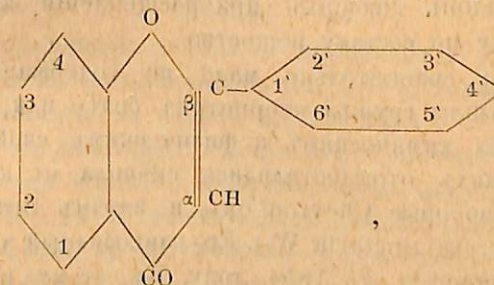
Одобрено редакціею въ издательствѣ Ж. В. Вильямса

Ann. J. Liebigs Annalen der Chemie (und Physik).
Arch. d. Pharm.—Archiv der Pharmazie.
Ber.—Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. de la soc. chim.—Bulletin de la Société Chimique.
Chem. C.—Chemisches Central-Blatt.
Jahrb.—Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Journ. Chem. Soc.—Journal of the Chemical Society of London.
Journ. f. pr. Chem.—Journ. für praktische Chemie.
Monatsh. f. Chem.—Monatshefte für Chemie.
Wien. Abh. Ber.—Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.

ВВЕДЕНІЕ.

Желтые красящія вещества сильно распространены въ растительномъ царствѣ. Они были выдѣлены въ значительномъ числѣ изъ различныхъ частей многихъ растений, принадлежащихъ нерѣдко къ самымъ разнообразнымъ семействамъ.

Наибольшую группу ихъ составляютъ, на основаніи работъ послѣднихъ лѣтъ, производныя β -фенил-фено- γ -пирона:



названнаго по предложенію Kostaneck'аго и Tambor'a ¹⁾ флавономъ. Химическое строеніе желтыхъ пигментовъ этой группы было установлено главнымъ образомъ работами Herzig'a, Kostaneck'аго и A. G. Perkin'a ²⁾.

Въ растеніяхъ пигменты группы флавона находятся большею частью въ видѣ гликозидовъ ³⁾. Многіе изъ нихъ и были получены въ таковомъ видѣ, въ соединеніи съ различными сахарами, въ другихъ же случаяхъ они могли быть выдѣлены только

¹⁾ Ber. 28, II, 2302, (1895).

²⁾ Главнѣйшія работы этихъ авторовъ приводятся мною дальше въ статьѣ о кверцетинѣ.

³⁾ Начертаніемъ гликозиды слѣдую орфографіи van Rijn'a (Die glycoside. Berlin. 1900) и другихъ нѣмецкихъ авторовъ, называющихъ вообще соединенія съ сахарами glycoside, названіе же гликозидъ (glucosid) должно быть удержано для соединеній съ глюкозой въ противоположность съ соединеніями другихъ видовъ сахара, называемыхъ рамнозидами, арабинозидами, галактозидами и т. д.

въ свободномъ состояніи. Причиною этого часто служить то, что во многихъ растеніяхъ, на ряду съ гликозидами, находятся особые энзимы, расщепляющіе ихъ на сахаръ и свободное красящее вещество. Примѣромъ могутъ служить плоды крушины (*Rhamnus infectoria* L.), содержащіе въ мякоти гликозидъ ксанторамнинъ и въ сѣменахъ, въ особыхъ вакуоляхъ, энзимъ—рамназу¹⁾ (рамниназа по Tanret), расщепляющій гликозидъ на рамнетинъ и сахаръ рамнинозу²⁾, а также цвѣты бѣлой акаціи (*Robinia pseudacacia* L.), изъ которыхъ мнѣ удалось получить энзимъ, легко расщепляющій находящійся въ нихъ гликозидъ робининъ, и мн. др.

Несмотря на то, что гликозиды этой группы желтыхъ красящихъ веществъ издавна подвергались многократнымъ изслѣдованіямъ и имѣютъ весьма обширную литературу, вопросъ о ихъ химическомъ составѣ и строеніи долженъ считаться еще далеко не законченнымъ. Особенно сказанное относится къ довольно большой группѣ гликозидовъ, дающихъ при расщепленіи кверцетинъ или близкое къ нему по составу вещество.

Различаясь сравнительно мало по содержанію углерода и водорода, гликозиды группы кверцетина болѣе или менѣе сходны между собою по химическимъ и физическимъ свойствамъ. Большинство изъ нихъ отождествлялись сначала съ кверцитриномъ, выдѣленнымъ впервые Chevreur'омъ и затѣмъ Brandt'омъ³⁾ изъ коры дуба (*Quercus tinctoria* W.). Его гликозидный характеръ былъ установленъ Rigaud⁴⁾ въ 1854 году. Къ этому времени и нѣсколько позже были получены изъ растеній цѣлый рядъ очень сходныхъ между собою и отчасти съ кверцитриномъ гликозидовъ: рутинъ изъ руты (*Ruta graveolens* L.) Weiss'омъ⁵⁾, изъ капорцевъ (*Capparis spinosa* L.) Rochleder'омъ и Hlasiwetz'омъ⁶⁾ и изъ гречихи (*Polygonum Fagopyrum* L.) Schunk'омъ⁷⁾, софоринъ изъ *Sorhoro japonica* L. Stein'омъ⁸⁾, робининъ изъ цвѣтовъ бѣлой акаціи (*Robinia pseudacacia* L.) Zwenger'омъ и Dronke⁹⁾ и многіе другіе.

1) Green-Windisch. Die Enzyme, 159. Berlin 1901.

2) Ch. и G. Tanret. Bull. de la soc. chim. XXI, 1065, (1899).

3) Arch. d. pharm. 21, 25, (1827).

4) Ann. 90, 283, (1854).

5) Pharm. Centralblatt 1842 г. 903.

6) Ann. 82, 197, (1853).

7) Chem. C. 1859 г. 911.

8) Journ. f. pr. Chem. 58, 399, (1853).

9) Ann. Supplementband I, 257, (1861).

Перечисленные гликозиды много разъ подвергались сравнительному изслѣдованію для установленія идентичности ихъ какъ между собою, такъ и съ кверцитриномъ.

Въ 1855 году Hlasiwetz¹⁾ сравнивалъ данныя Chevreur'я Bolley'я, Rigaud, Weiss'a, Bornträger'a, Rochleder'a, свои и Stein'a о кверцитринѣ и рутинѣ (*Rutinsäure* по Bornträger'y) и пришелъ къ заключенію, что эти вещества идентичны, такъ какъ они сходны между собой во всѣхъ отношеніяхъ и различаются только количествомъ кристаллизаціонной воды.

Это мнѣніе, повидимому, подтверждалось произведенными имъ же²⁾ количественными опредѣленіями сахара и кверцетина въ рутинѣ изъ капорцевъ, такъ какъ полученныя цифры согласовались довольно хорошо съ найденными Rigaud при расщепленіи кверцитрина:

	Hlasiwetz.	Rigaud.
Сахара	44.5%	44.35%
Кверцетина	58.03%	61.44%

Но въ позднѣйшей работѣ о кверцитринѣ³⁾ Hlasiwetz нашелъ при его расщепленіи меньшія количества сахара, въ среднемъ 27,87%. Основываясь на своихъ наблюденіяхъ, а также на основаніи данныхъ изслѣдованія Rochleder'a о кверцитринѣ, полученномъ изъ листьевъ конского каштана, въ которомъ было найдено 56.3% сахара, Hlasiwetz высказывалъ предположеніе о существованіи кверцитриновъ съ различнымъ содержаніемъ сахара.

Stein, изслѣдуя выдѣленный имъ софоринъ, нашелъ его вполне идентичнымъ съ рутиномъ изъ руты и капорцевъ. При сравненіи же его съ кверцитриномъ⁴⁾ оказалось, что между ними нѣтъ полного сходства и что они по процентному составу также представляютъ значительное различіе, которое до Stein'a оставалось безъ вниманія. Обстоятельными изслѣдованіями Stein опровергалъ мнѣніе Hlasiwetz'a о идентичности рутина съ кверцитриномъ.

Въ виду того, что желтыя красящія вещества, сходныя съ рутиномъ, были получены изъ многихъ растеній, Stein предлагалъ для нихъ общее названіе: мелинъ (*Melin*, *Phythomelin*, *Pflanzengelb*), предполагая, что они составляютъ большую, самостоятельную—мелиновую—группу растительныхъ веществъ. Это названіе однако не привилось.

1) Wien. ak. Ber. 17, 375, (1855).

2) Ann. 96, 123, (1855).

3) Wien. ak. Ber. 36, 414, (1859).

4) Journ. f. pr. Chem. 85, 351, (1862).

Zwenger и Dronke въ работѣ о гликозидѣ робининѣ и его отношеніи къ кверцитрину нашли, что оба гликозида даютъ при расщепленіи кислотами одинъ и тотъ же кверцетинъ, но различаются какъ количествомъ, такъ и видомъ соединеннаго съ кверцетиномъ сахара.

Въ слѣдующей работѣ о рутинѣ изъ руты и изъ капорцевъ¹⁾ они подтвердили мнѣніе Hlasiwetz'a, по которому эти гликозиды при расщепленіи даютъ кверцетинъ, идентичный съ получающимся изъ кверцитрина, и мнѣніе Rochleder'a и Hlasiwetz'a о полномъ сходствѣ обоихъ рутиновъ между собою, но нашли при этомъ, что они не идентичны ни съ кверцитриномъ, ни съ робининомъ. По ихъ мнѣнію всѣ эти гликозиды находятся между собою въ простомъ отношеніи, представляя соединенія одного и того же кверцетина съ различными углеводами.

Въ 1862 году Ludwig'омъ было высказано предположеніе о томъ, что кверцитринъ и рутинъ могутъ переходить другъ въ друга при отщепленіи или присоединеніи воды²⁾.

Въ 1865 году Spiess и Sostmann³⁾ указывали на идентичность рутина и софорина.

Löwe⁴⁾ въ 1875 году также полагалъ что рутинъ и робининъ отличаются отъ кверцитрина только содержаніемъ воды. Кромѣ того онъ отрицалъ у всѣхъ ихъ гликозидный характеръ.

Вопросомъ объ идентичности гликозидовъ изъ *Sophora japonica*, капорцевъ и руты съ кверцитриномъ занимался еще Foerster⁵⁾ и пришелъ также къ отрицательнымъ выводамъ. Онъ нашелъ, что указанные гликозиды сильно отличаются отъ кверцитрина по количеству продуктовъ расщепленія: сахара и красящаго вещества. Въ виду того, что идентичность первыхъ трехъ гликозидовъ между собою также еще не доказана, онъ предложилъ называть гликозидъ изъ софоры—софориномъ, а его продуктъ расщепленія, считавшійся Stein'омъ кверцетиномъ,—софоретиномъ.

По Foerster'у софоринъ не бромруется безъ разложенія, а продукты бромированія софоретина и бром-ацетил-софоретинъ имѣютъ иной составъ сравнительно съ тѣми же производными

¹⁾ Ann. 123, 145, (1862).

²⁾ Jahresb. 15, 509, (1862).

³⁾ Jahresb. 18, 587, (1865).

⁴⁾ Jahresb. 28, 804, (1875).

⁵⁾ Ber. 15, 204, (1882).

кверцетина, изслѣдованными Liebermann'омъ и Hamburger'омъ¹⁾ Но данныя этихъ изслѣдователей были опровергнуты Herzig'омъ²⁾, показавшимъ, что кверцитринъ также не бромруется безъ разложенія, соотвѣтствующіе же дериваты кверцетина имѣютъ составъ, найденный Foerster'омъ при изслѣдованіи таковыхъ же софоретина. Разъясненіемъ Herzig'a была сдѣлана весьма вѣроятной идентичность софоретина съ кверцетиномъ.

Различіе же гликозидовъ кверцитрина и софорина, и по его мнѣнію, находится внѣ сомнѣнія, такъ какъ они содержатъ весьма различныя количества сахара и красящаго вещества.

При изслѣдованіи гликозидовъ софорина и рутина изъ капорцевъ Foerster'у удалось получить послѣ ихъ расщепленія хорошо кристаллизующійся сахаръ, изодульцитъ, тождественный съ выдѣленнымъ изъ кверцитрина. Всѣ три гликозида даютъ при расщепленіи ихъ кислотами почти одинаковыя количества сахара, высчитаннаго на изодульцитъ, и красящаго вещества.

Schunk³⁾, изслѣдуя полученное имъ изъ листьевъ гречихи желтое красящее вещество, нашелъ его тождественнымъ съ рутиномъ изъ руты и иликсантиномъ, выдѣленнымъ Moldenhauer'омъ⁴⁾ изъ собранныхъ въ августѣ листьевъ *Pex Aquifolium* L.

Въ 1888 году онъ⁵⁾ при сравненіи рутина изъ гречихи съ кверцитриномъ изъ коры дуба нашелъ, что оба вещества между собою дѣйствительно очень сходны и даютъ при расщепленіи тѣ же самые продукты, т. е. кверцетинъ и изодульцитъ. Различіе же ихъ заключается въ томъ, что рутинъ содержитъ одну молекулу кверцетина и три изодульцита, кверцитринъ же—на одну кверцетина двѣ молекулы изодульцита.

Болѣе обстоятельное изслѣдованіе въ этой запутанной области принадлежитъ Wachs'у⁶⁾, который подвергъ сравнительному изслѣдованію: кверцитринъ изъ коры дуба, софоринъ, віола-кверцитринъ, полученный Mandelin'омъ⁷⁾ изъ трехцвѣтной фіалки (*Viola tricolor* L.), каперн-кверцитринъ (называвшійся въ прежнихъ

¹⁾ Ber. 12, 1178, (1879).

²⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1028, (1885).

³⁾ l. c. и Jahresb. 12, 527, (1859).

⁴⁾ Ann. 102, 346, (1857).

⁵⁾ Chem. C. 1888 r. 376.

⁶⁾ R. Wachs. Vergleichende Untersuchung des Quercitrins und der ihm ähnlichen Verbindungen. Inaug.—Dissert. Jurjew. 1893.

⁷⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russland 1883 r. 329.

работах рутинъ изъ капорцевъ), кверцитринъ изъ конского каштана (*Aesculus Hippocastanum* L.) и туйинъ изъ *Thuja occidentalis* L.

Изъ его тщательныхъ изслѣдованій вытекаетъ, что перечисленные вещества могутъ быть раздѣлены на двѣ группы. Къ первой группѣ относятся болѣе между собою сходные кверцитрины изъ коры дуба и изъ листьевъ конского каштана, ко второй—софоринъ, виола-кверцитринъ и каперн-кверцитринъ, туйинъ же стоитъ по своему процентному составу и по свойствамъ продукта расщепленія туйетина отдѣльно отъ обѣихъ группъ.

Общимъ свойствомъ гликозидовъ этихъ двухъ группъ является то, что они всѣ даютъ при гидролизѣ кверцетинъ или изомерное ему вещество. Различія въ растворимости и температурѣ плавленія удерживали А. считать эти кверцетины идентичными. Значительно большую разницу представляютъ изслѣдованныя Wachs'омъ вещества по отношенію ко второму продукту гидролиза, углеводной группѣ. Здѣсь былъ выдѣленъ изъ всѣхъ изслѣдованныхъ гликозидовъ, кромѣ каперн-кверцитрина, изодульцитъ, кромѣ того въ софоринѣ, каперн-кверцитринѣ и виола-кверцитринѣ еще доказана глюкоза, бродящая съ дрожжами.

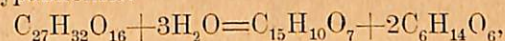
Хотя для веществъ первой и второй группы Wachs даетъ почти одинаковыя формулы, а именно: для кверцитрина изъ дуба $C_{21}H_{20}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁾ и кверцитрина изъ каштана $C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O$, а для софорина $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$, виола-кверцитрина $C_{27}H_{30}O_{16} + 1\frac{1}{2}H_2O$ и каперн-кверцитрина $C_{27}H_{32}O_{16} + 2\frac{1}{2}H_2O$, но не считаетъ гликозиды каждой группы между собою идентичными. Эту осторожность А. оправдываютъ небольшія разницы, наблюдаемыя въ растворимости гликозидовъ, температурѣ плавленія и количества кристаллизационной воды и продуктовъ ихъ гидролиза. Выдѣленные изъ гликозидовъ кверцетины не подвергались подробному изслѣдованію.

Въ 1895 году софоринъ былъ снова изслѣдованъ Schunk'омъ ²⁾, при чемъ имъ были подтверждены мнѣнія Stein'a и Spiess и Sostmann'a о идентичности его съ рутинъ. Изслѣдованіе софоретина и его ацетил- и бром-дериватовъ показало полное его сходство съ кверцетиномъ изъ кверцитрина. Формула софорина, уста-

1) Herzig и Smoluchowski (Wien. ak. Ber. 102, II b, 46, (1893)). установили для кверцитрина формулу, отличающуюся отъ формулы Wachs'a на одну молекулу воды: $C_{21}H_{22}O_{12}$, благодаря тому, что они высушивали его при болѣе низкой температурѣ, при 100°, Wachs же при 127° С.

2) Journ. Chem. Soc. 67, 30, (1895).

новленная Schunk'омъ: $C_{27}H_{32}O_{16}$. Расщепленіе кислотами происходитъ по уравненію:



давая одну молекулу кверцетина и двѣ рамнозы (изодульцита).— Работа Wachs'a, повидимому, Schunk'у не была извѣстна.

Наконецъ въ 1896 году было опубликовано еще небольшое сообщеніе Wischo ¹⁾ о рутинѣ изъ руты, въ которомъ онъ дѣлаетъ попытку доказать, что при гидролизѣ этого гликозида получается изокверцетинъ.

При этомъ бѣгломъ обзорѣ работъ о гликозидахъ, сходныхъ съ кверцитриномъ, можно видѣть, что въ особую группу выдѣляются гликозиды, нѣсколько отличающіеся отъ кверцитрина изъ коры дуба и болѣе или менѣе сходные съ рутинъ изъ руты. Къ нимъ, повидимому, должны быть отнесены: рутинъ изъ руты $C_{25}H_{28}O_{15} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Zwenger и Dronke), каперн-кверцитринъ $C_{27}H_{32}O_{16} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Wachs), рутинъ изъ гречихи $C_{27}H_{32}O_{16}$ (Schunk), софоринъ $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$ (Wachs), виола-кверцитринъ $C_{27}H_{30}O_{16} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Wachs) и можетъ быть робининъ $C_{25}H_{30}O_{16} + 5\frac{1}{2}H_2O$ (Zwenger и Dronke) ²⁾. Число ихъ могло бы быть еще увеличено озиритриномъ $C_{27}H_{28}O_{16}$ (Perkin) и миртиколориномъ $C_{27}H_{28}O_{16}$ (Perkin), а также иликсантиномъ (Moldenhauer) и другими еще очень мало изслѣдованными гликозидами.

Несмотря на большое число работъ, перечисленные гликозиды, за исключеніемъ кверцитрина, до сихъ поръ не были полно и разносторонне изслѣдованы.

Профессоръ Ernst Schmidt, Директоръ Марбургскаго Химико-фармацевтическаго Института, предпринимая изслѣдованіе гликозидовъ группы рутина, предложилъ мнѣ принять на себя часть этой обширной задачи и изслѣдовать подробно рутинъ изъ руты и робининъ. Какъ за предложенную тему, такъ и за ближайшее руководство моею работою считаю своею пріятною обязанностью принести Профессору Шмидту мою искреннюю благодарность.

1) Pharmaceut. Post, 1896 г. № 31, 333.

2) Во время исполненія моей работы о робининѣ было опубликовано сообщеніе А. Perkin'a (Chem. Ztg. 1901 г. 399), показавшаго, что робининъ не принадлежитъ къ группѣ гликозидовъ, дающихъ при гидролизѣ кверцетинъ.

I. Рутинъ изъ руты (*Ruta graveolens* L.).

Литература.

Первое изслѣдованіе руты относится къ 1811 году и было произведено Mähl'емъ, нашедшемъ въ ней: эфирное масло, хлорофилъ, экстрактивные вещества, вещества, содержащія азотъ и осаждающіяся орѣховой настойкой, камедь, бѣлковыя вещества, особый крахмалъ, яблочную кислоту и волокна ¹⁾.

Первыя же свѣдѣнія о рутинѣ принадлежатъ Kümmele'ю ²⁾, который описалъ его въ видѣ нелетучей кислоты, находящейся въ официальной рутѣ въ соединеніи съ известью и дающей съ хлорнымъ желѣзомъ характерное зеленое окрашиваніе. При нагреваніи ея развивается запахъ руты.

Рутиномъ это вещество названо Weiss'омъ ³⁾, изслѣдованіе котораго было опубликовано въ томъ-же (1842) году.

Weiss для приготовленія рутина настаивалъ измельченные листья руты въ теченіе получаса съ кипящимъ уксусомъ. Отжатая жидкость выдѣляетъ тотчасъ при охлажденіи нечистый рутинъ, количество котораго при стояніи нѣсколько увеличивается. Для его очистки собранный осадокъ промывался сначала дистиллированной водой, съ прибавленіемъ небольшого количества соды для удаленія уксусной кислоты, и затѣмъ, послѣ высушиванія, эфиромъ для удаленія хлорофила и воска. Не растворившаяся въ эфирѣ масса растворялась въ алкогольѣ.

Полученный послѣ отгонки алкоголя рутинъ имѣлъ видъ желтаго не измѣняющагося на воздухѣ кристаллическаго порошка, безъ запаха и вкуса. Его растворъ въ спиртѣ обладаетъ сильно кислою реакціею по отношенію къ лакмусовой и куркумовой бу-

¹⁾ Привожу эти данныя по примѣчанію редакціи журнала Arch. d. Pharm. къ статьѣ Kümmele'я.

²⁾ Arch. d. Pharm. Zweite Reihe. Bd. 31, 166, (1842).

³⁾ I. c.

мажкамъ. Кромѣ того, рутинъ даетъ кристаллическія легко растворимыя соединенія съ ѣдкимъ кали, натромъ и амміакомъ, а также съ известью и баритомъ, и растворяется въ углекислыхъ щелочахъ.

Кислотныя свойства рутина были подтверждены затѣмъ изслѣдованіемъ Bornträger'a ¹⁾, хотя ему и не удалось получить кристаллическихъ соединеній со щелочами. Онъ считалъ рутинъ слабою кислотою, и предложилъ называть его рутиновою кислотою (Rutinsäure).

Bornträger'омъ рутинъ былъ полученъ по способу Weiss'a, извлеченіемъ горячимъ уксусомъ, и очищенъ однократною перекристаллизациею изъ уксуса же, раствореніемъ въ шести частяхъ кипящаго алкоголя и прибавленіемъ къ раствору животного угля. Профильтрованная алкогольная жидкость смѣшивалась съ 1/8 частью воды и, послѣ удаленія алкоголя отгонкою, оставлялась въ холодномъ мѣстѣ для кристаллизаціи.

Приготовленный этимъ способомъ рутинъ представлялъ собою кристаллическій порошокъ блѣднаго, зеленовато-желтаго цвѣта, состоящій подъ микроскопомъ изъ соединенныхъ концентрически призмъ. Плавился при 180°.

Далѣе Bornträger и Weiss согласно описываютъ рутинъ, какъ вещество, трудно растворимое въ холодной, легче въ горячей водѣ, легко въ горячемъ спиртѣ, но изъ него не кристаллизующееся, и не растворимое въ эфирѣ. Рутинъ способенъ отчасти сублимироваться, при болѣе сильномъ нагреваніи развиваетъ запахъ жженого сахара.

Bornträger'омъ были произведены анализы высушеннаго при 100° рутина: С. 50.34, 50.27%; Н 5.55, 5.54%, и его свинцоваго соединенія: С 30.20, 30.27%; Н 2.46, 2.63%; Рb 47.02, 47.05%.

Не привожу указанныя работы подробнѣе, такъ какъ позже Zwenger'омъ и Dronke ²⁾ было доказано, что рутинъ Weiss'a и Bornträger'a былъ не вполне чистъ. Чистый рутинъ, по даннымъ этихъ авторовъ, легко кристаллизуется изъ воды (по Bornträger'у трудно) въ блѣдно-желтыхъ, безъ всякаго зеленаго оттѣнка, иглахъ со слабымъ шелковистымъ блескомъ и не имѣетъ кислой реакціи, а также не даетъ съ хлористымъ кальціемъ указаннаго Bornträger'омъ темно-зеленаго осадка.

По Zwenger'у и Dronke рутинъ легко извлекается изъ изрѣзанныхъ листьевъ кипящею водою, но совершенно не кристалли-

¹⁾ Ann. 53, 385, (1845).

²⁾ Ann. 123, 145, (1862).

зуется изъ сгущенныхъ водныхъ отваровъ даже при стояніи въ теченіе мѣсяца. Они вываривали поэтому сухую и измельченную руту, слѣдуя указанію Weiss'a, съ уксусомъ и оставляли фильтрованные и сильно сгущенные отвары на долгое время для кристаллизаціи. При этомъ мало-по-малу выдѣляется нечистый рутинъ, дальнѣйшая очистка котораго сопряжена съ нѣкоторыми затрудненіями, такъ какъ загрязняющее его темно-зеленое смолистое вещество крайне трудно отдѣляется перекристаллизациею.

Только осажденіемъ подкисленнаго уксусною кислотою спиртнаго раствора рутина [нейтральнымъ уксусно-кислымъ свинцомъ Zw. и Dr. удалось освободить его отъ этого загрязненія. При такой обработкѣ смолистое вещество осаждается, свинцовое же соединеніе рутина остается въ растворѣ. Послѣ удаленія сѣрнистымъ водородомъ свинца изъ отдѣленнаго отъ осадка раствора, послѣдній выпаривался на водяной банѣ досуха. Оставшаяся масса перекристаллизовывалась много разъ изъ воды до тѣхъ поръ, пока она не стала растворяться безъ остатка и пока кристаллы выдѣляющагося при охлажденіи рутина не приняли чистаго желтаго, безъ всякаго зеленаго оттѣнка, цвѣта.

Очищенный такимъ образомъ рутинъ оказался все-же еще нечистымъ. Онъ былъ загрязненъ относительно ничтожнымъ количествомъ вещества, сходнаго по своимъ свойствамъ съ кумариномъ и узнаваемаго по характерному запаху, ясно замѣтному при нагреваніи содержащаго его рутина или при кипяченіи его растворовъ.

Для отдѣленія кумарино-образнаго вещества рутинъ обрабатывался повторно при нагреваніи эфиромъ, въ которомъ послѣдній не растворимъ. Эфирное извлеченіе оставляло при испареніи кристаллы вещества, сходнаго, какъ сказано, съ кумариномъ, растворимые въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Также, подобно ему, способное сублимироваться, но плавится выше 100°, чѣмъ отличается отъ кумарина изъ бобовъ Тонка, плавящагося по опредѣленію А. при 67°.

Чистый рутинъ по описанію Zw. и Dr. очень трудно растворяется въ холодной водѣ, значительно легче въ горячей, давая блѣдно-желтые растворы, обезцвѣчивающіеся тотчасъ разведенными кислотами и обладающіе вначалѣ слабо-вязущимъ, затѣмъ солеобразнымъ вкусомъ. При охлажденіи водныхъ растворовъ кристаллизуется въ видѣ иголъ. Растворяется легко въ кипящемъ спиртѣ, но кристаллизуется изъ него только при медленномъ испареніи раствора.

Ни водные, ни алкогольные растворы не имѣютъ кислой реакціи.

Рутинъ не возстановляетъ Фелинговой жидкости, но возстановляетъ легко азотно-кислое серебро и хлорное золото. Растворяется свѣтло-желтымъ цвѣтомъ въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ, растворы при стояніи темнѣютъ, въ особенности быстро амміакальные. Хлорное желѣзо даетъ въ растворѣ рутина темно-зеленое окрашивание, которое, въ водныхъ растворахъ, при кипяченіи переходитъ въ красно-бурое; хлористое желѣзо—буровато-красное съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Азотная кислота окисляетъ рутинъ главнымъ образомъ въ щавелевую кислоту.

Въ водныхъ растворахъ средній уксусно-кислый свинецъ даетъ оранжево-желтый осадокъ только послѣ прибавленія большого избытка реактива, въ спиртныхъ же—тотчасъ. Осадки не обладаютъ постояннымъ составомъ. Соединенія рутина со свинцомъ различного приготовления, высушенные при 100°, содержали свинца отъ 38.80% до 48.11%.

Zw. и Dr. были опредѣлены впервые гликозидный характеръ рутина изъ руты, показавшими, что онъ при кипяченіи съ кислотами расщепляется на сахаръ и кверцетинъ. Эмульсинъ расщепленія не производитъ.

Но ни кверцетинъ изъ рутина, ни сахаръ, который имъ не удалось получить въ кристаллическомъ видѣ, Zw. и Dr. не были болѣе подробно изслѣдованы.

Другія данныя работы Zw. и Dr. будутъ приведены дальше наравнѣ съ собственными анализами.

Послѣ работы этихъ авторовъ, о рутинѣ изъ руты были опубликованы только краткія сообщенія Foerster'a и Wischo.

Foerster'омъ ¹⁾ было произведено количественное опредѣленіе продуктовъ расщепленія сѣрной кислотой гликозида рутина, приготовленнаго извлеченіемъ руты водою и очищеннаго алкоголемъ, эфиромъ и многократною перекристаллизациею изъ воды. Имъ были найдены данныя:

Кверцетина: 45.40, 46.47, 47.47% и

Изодульцита: 55.54, 55.80% — ,

которые близко подходят къ полученнымъ при расщепленіи гликозидовъ изъ капорцевъ и изъ Sophora. Количество сахара было высчитано по аналогіи съ другими гликозидами на изодульцитъ,

¹⁾ I. c.

хотя сахаръ рутина не былъ полученъ въ кристаллическомъ видѣ и Foerster'омъ не изслѣдовался. Также нѣтъ указаній въ этой краткой работѣ на то, съ какимъ, воздушно-сухимъ или высушеннымъ, рутиномъ были произведены опредѣленія.

Wischo ¹⁾ пользовался для приготовленія рутина способомъ, сходнымъ съ таковымъ Zw. и Dr., очистка же производилась перекристаллизациею изъ разведенной уксусной кислоты и алкоголя съ небольшимъ количествомъ животного угля. При этомъ имъ было получено вещество, соответствующее по своимъ свойствамъ рутину Weiss'a ²⁾.

По мнѣнію Wischo, при кипяченіи съ разведенными минеральными кислотами, рутинъ расщепляется на изодульцитъ, *шестиатомный алкоголь*, имѣющій формулу: $C_6H_8(OH)_6$ ³⁾, и соединеніе, очень сходное съ продуктомъ расщепленія кверцитрина—кверцетиномъ. Такъ какъ отъ послѣдняго кверцетинъ изъ рутина отличается нѣкоторыми физическими свойствами, то Wischo предлагаетъ называть его изокверцетиномъ.

Въ виду же того, что оба гликозида при расщепленіи даютъ одни и тѣ же продукты, онъ считаетъ ихъ изомерію почти доказаной и полагаетъ, что формула рутина $C_{25}H_{28}O_{15} + 2\frac{1}{2}H_2O$ должна быть отвергнута, какъ неправильная, такъ какъ, по его мнѣнію, странно, чтобы вещества, дающія одни и тѣ же продукты при расщепленіи, имѣли бы различную формулу ⁴⁾. Болѣе правильно было бы поэтому принять и для рутина формулу $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$, установленную Herzig'омъ для кверцитрина ⁵⁾.

¹⁾ I. c.

²⁾ Работы Bornträger'a и Zwenger'a и Dronke были, повидимому, Wischo не извѣстны.

³⁾ Названіе изодульцитъ дано сахару, полученному при приготовленіи кверцетина, Hlasiwetz'омъ и Pfandler'омъ (Ann. 127, 366, [1863.]), полагавшими, что они имѣютъ дѣло съ изомеромъ шести-атомнаго алкоголя дульцита. Это мнѣніе однако было опровергнуто Fischer'омъ и Tafel'емъ еще въ 1887 году (Ber. 20, 1091), которые доказали, что изодульцитъ принадлежитъ не къ шести-атомнымъ алкоголямъ, а къ альдегидо или кетонно-алкоголямъ, и что его формула будетъ $C_6H_{12}O_5$, при чемъ онъ можетъ соединяться съ водою подобно хлоралу и мезоксальной кислотѣ.

⁴⁾ Вопросъ объ изомеріи рутина съ кверцитриномъ рѣшенъ уже давно въ отрицательномъ направленіи работами Zw. и Dr., на основаніи элементарнаго состава и опредѣленія количества продуктовъ расщепленія обоихъ гликозидовъ, и Foerster'омъ, также на основаніи количественнаго опредѣленія продуктовъ расщепленія.

⁵⁾ Herzig въ началѣ своихъ изслѣдованій кверцитрина и кверцетина пользовался формулами, установленными Liebermann'омъ и Hamburger'омъ

Изокверцетинъ, полученный изъ рутина, отличается отъ кверцетина своею меньшею растворимостью (въ чемъ?) и тѣмъ, что его растворы окрашиваются хлорнымъ желѣзомъ грязно-зеленымъ цвѣтомъ, переходящимъ при нагреваніи въ кирпично-красный, кверцетинъ въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ—темно-зеленымъ, а при нагреваніи темно-краснымъ цвѣтомъ. Въ остальныхъ свойствахъ они очень сходны. Простирается ли изомерія и на продукты дальнѣйшаго ихъ расщепленія, по мнѣнію Wischo, еще не доказано. По крайней мѣрѣ, при сплавленіи изокверцетина съ ѣдкимъ кали получаютъ подобные же, какъ и при кверцетинѣ, продукты: кверцетиновая кислота и кверциглюцинъ, затѣмъ кверцетиновая кислота даетъ кверцимериновую и протокатеховую кислоты ¹⁾.

Кверциглюцинъ ²⁾ по Wischo—изомеръ флороглюцина и отличается отъ него меньшею растворимостью и тѣмъ, что не даетъ никакого окрашиванія съ хлорнымъ желѣзомъ.

Доказать изомерію обоихъ кверцетиновъ, изъ рутина и изъ кверцитрина. Wischo предоставляет дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ.

Сообщеніе Wischo не содержитъ ни одного анализа упоминаемыхъ имъ соединений и показываетъ полное незнакомство автора съ литературой тракт�емаго имъ вопроса, какъ это можно было видѣть изъ приведенныхъ примѣчаній.

Всѣ другія работы, перечисленные во введеніи, относятся къ рутинамъ, полученнымъ изъ другихъ растений, а не изъ руты, и названнымъ такъ на основаніи ихъ сходства по процентному составу и въ нѣкоторыхъ физическихъ и химическихъ свойствахъ. Идентичность же ихъ съ рутиномъ изъ руты еще не была доказана, такъ какъ и самъ рутинъ не достаточно полно изслѣдованъ.

(см. дальше), но вскорѣ выяснилась ихъ неправильность. Въ 1893 году Herzig'омъ и Smoluchowsk'имъ (Wien. ak. Ber. 102, II b., 46.) была установлена для кверцитрина формула: $C_{21}H_{22}O_{12}$, и въ томъ же году Wachs'омъ: $C_{21}H_{20}O_{11}$ (Diss.). Приводимая же Wischo формула, но безъ воды, предложена Liebermann'омъ и Hamburger'омъ.

¹⁾ Интересно, что упоминаемая Wischo кверцетиновая и кверцимериновая кислоты послѣ Hlasiwetz'a еще никѣмъ не были получены. Даже специально поставленные и тщательно проведенные опыты Herzig'a (Monatsh. f. Ch. XV, 697, [1894]) приводили всегда къ конечнымъ продуктамъ: флороглюцину и протокатеховой кислотѣ (см. при кверцетинѣ).

²⁾ Флороглюцинъ изъ кверцетина былъ названъ кверциглюциномъ Gautier (Ber. 13, I, 1140, Ref. [1880]), полагавшимъ его отличнымъ отъ флороглюцина, но уже въ 1885 году обстоятельными изслѣдованіями Herzig'a (Wien. ak. Ber. 92, II, 1041.) была доказана ошибочность его предположенія.

Способъ полученія рутина.

Листья руты, служившіе для приготовленія рутина, были получены изъ склада лѣкарственныхъ растений въ Лубнахъ, сбора того же года и прекраснаго качества.

Прежде чѣмъ приступить къ приготовленію рутина, мною былъ испытанъ съ небольшою порціею руты способъ Zw. и Dr., при чемъ оказалось, что рутинъ кристаллизуется изъ сильно сгущенныхъ отваровъ очень медленно и получается къ тому же сильно загрязненнымъ большимъ количествомъ гипса. Изъ дальнѣйшихъ опытовъ выяснилось, что рутинъ, вопреки указаніямъ этихъ авторовъ, легко кристаллизуется изъ водныхъ отваровъ и что очистка его можетъ быть достигнута безъ примѣненія уксусно-кислаго свинца. Такимъ образомъ являлась возможность улучшить способъ приготовленія рутина, упростивъ его и избѣгая примѣненія далеко не индифферентныхъ веществъ, какъ уксусъ и уксусно-кислый свинецъ. Последнее было особенно желательно, потому что, по наблюденію Herzig'a ¹⁾, сходный съ рутиномъ кверцитринъ въ извѣстныхъ условіяхъ отчасти разлагается уксусною кислотой.

Послѣ нѣсколькихъ предварительныхъ опытовъ былъ выполненъ нижеприведенный способъ.

Сухая изрѣзанная рута вываривалась съ водою въ паровомъ котлѣ въ продолженіе двухъ часовъ, выжималась горячей въ прессѣ, и выжимки вываривались снова 2 часа. Отвары были сильно кислой реакціи, черезъ бумагу почти не фильтровались и при охлажденіи давали на стѣнкахъ сосуда желтые кристаллы рутина, а на днѣ обильный, объемистый осадокъ зеленого цвѣта, содержащій рутинъ и ярко-зеленую смолу. Эта смола дѣйствительно сильно затрудняетъ дальнѣйшую очистку рутина. Для ея удаленія было найдено удобнымъ освѣтлять отвары бѣлкомъ, такъ какъ смола почти не растворима въ водѣ и находится въ жидкости въ мелко раздробленномъ и взвѣшанномъ видѣ.

Отжатые горячими и полустывшіе отвары смѣшивались для этой цѣли съ растворомъ одного яичнаго бѣлка въ литрѣ воды на каждые 3 К. взятой сухой травы и нагревались на паровомъ аппаратѣ до свертыванія и осажденія бѣлка. При этой обработкѣ получались отвары, легко фильтрующіеся и дающіе при охлажденіи довольно чистый рутинъ, который для окончательной очистки

¹⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1039, (1885).

требовалъ только 3-4 перекристаллизаций изъ горячей воды. Рутинъ изъ отваровъ, не освѣтленныхъ бѣлкомъ, требовалъ не менѣе семи перекристаллизаций.

Для очистки бѣлкомъ нельзя готовить слишкомъ крѣпкихъ отваровъ, такъ какъ изъ нихъ при охлажденіи быстро выкристаллизовывается рутинъ и затѣмъ, при температурѣ паровой бани, не переходитъ сполна въ растворъ, а остается въ осадкѣ съ бѣлкомъ. Эти осадки высушивались и обрабатывались алкоголемъ для извлечения рутина, который послѣ отгонки алкоголя очищался отъ примѣшанной къ нему зеленой смолы перекристаллизацией изъ воды.

Главное количество рутина выкристаллизовывается изъ отваровъ уже на слѣдующій день, но затѣмъ, въ теченіе нѣсколькихъ дней, выдѣляется еще немного, а потому отвары оставлялись для кристаллизаціи въ прохладномъ мѣстѣ на недѣлю. Выдѣлившійся рутинъ собирался, маточные же щелоки, послѣ сгущенія ихъ до половины на паровомъ аппаратѣ, оставлялись снова для кристаллизаціи. Эта операція была повторена еще два раза. Но уже при второмъ сгущеніи получается довольно грязный осадокъ, при третьемъ же получился ничтожный и къ тому же настолько грязный осадокъ, что его уже не стоило собирать. Рутинъ, выдѣлившійся при второмъ сгущеніи, содержалъ гипсъ, отъ котораго былъ отдѣленъ извлеченіемъ алкоголемъ.

Очищеніе рутина изъ отваровъ, не освѣтленныхъ бѣлкомъ, значительно облегчается, если растворить его въ спиртѣ, профильтровать, удалить спирт отгонкой, остатокъ разбавить горячей водою и снова профильтровать. При этой обработкѣ удаляется часть зеленой смолы, такъ какъ она при отгонкѣ спирта сплавляется, и можетъ быть отфильтрована.

По описанному способу получается около 0.3% рутина.

Послѣдніе маточные щелоки содержали еще нѣкоторое количество рутина, какъ это можно было опредѣлить реакціями, но, несмотря на многія попытки, изъ нихъ удавалось получить только ничтожное количество его кристалловъ.

Половина имѣвшагося для изслѣдованія запаса рутины, 23 К, обрабатывалась, за недостаткомъ времени, по нѣсколько иному способу.

Сухая трава вываривалась 2 раза по 2 часа въ паровомъ котлѣ такимъ образомъ, что отжатый второй отваръ, слитый сифономъ съ образовавшагося при охлажденіи осадка, наливался на новую порцію рутины. Отжатые горячими отварами оставлялись на нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ. Выдѣлившійся при стояніи

осадокъ, послѣ сливанія сифономъ прозрачной жидкости, собирался на обыкновенныхъ фильтрахъ и высушивался въ паровомъ сушильномъ шкафу, послѣ чего онъ легко отдѣляется отъ бумаги.—

Полученная такимъ образомъ сухая грязно-зеленая масса, богатая рутиномъ, обрабатывалась впослѣдствіи для его выдѣленія кипящимъ 95% алкоголемъ. Интенсивно зеленого цвѣта алкогольные извлечения давали при охлажденіи бѣлые игольчатые кристаллы смолистаго вещества, которые собирались на воронкѣ Бюхнера, а изъ фильтрата, содержащаго рутинъ, который при этомъ не кристаллизуется, отгонялся спирт. Остатокъ желто-зеленого цвѣта переносился въ чашку, смывая подъ концы реторты небольшимъ количествомъ воды, и высушивался на слабо нагрѣтой водяной банѣ. Сухая масса для удаленія зеленой смолы, состоящей изъ того же кристаллизующагося въ иглахъ смолистаго вещества, окрашеннаго хлорофиломъ въ зеленый цвѣтъ, обрабатывалась горячимъ бензоломъ, въ которомъ рутинъ не растворяется.

Окончательная очистка рутина производилась кристаллизацией изъ горячей воды. Удобно прибавлять къ горячимъ растворамъ передъ фильтраціей немного талька, что ускоряетъ очищеніе рутина, такъ какъ талькъ осаждаетъ не извлеченныя бензоломъ небольшія количества зеленой смолы, легко проходящей безъ этого черезъ фильтръ.

Свойства рутина.

Приготовленный мною рутинъ имѣетъ почти всѣ свойства рутина, описаннаго Zw. и Dr.

Онъ представляетъ собою мелкій кристаллическій порошокъ желтаго цвѣта, сходнаго съ цвѣтомъ сублимированной сѣры, и состоитъ изъ мелкихъ игольчатыхъ кристалловъ со слабымъ шелковистымъ блескомъ, безъ запаха и вкуса.

Рутинъ растворяется очень трудно въ холодной водѣ (около 1:7800) и значительно легче въ кипящей (около 1:200), изъ которой при охлажденіи кристаллизуется въ видѣ красивыхъ объемистыхъ хлопьевъ, состоящихъ изъ игольчатыхъ кристалловъ. Подъ микроскопомъ кристаллы имѣютъ видъ длинныхъ и тонкихъ иглъ, собранныхъ по нѣскольку въ пучки или въ полныя и неполныя сферы, состоящія изъ массы расходящихся отъ центра иглъ.

Растворяется относительно легко въ холодномъ и очень легко въ горячемъ спиртѣ, но изъ послѣдняго не кристаллизуется при охлажденіи, а только при медленномъ испареніи раствора; раство-

ряется также при нагревании довольно легко в ледяной уксусной кислоте, в остальных же обычных органических растворителях (эфир, петрольном эфире, бензоле, ацетоне)—очень трудно или почти не растворим.

Рутин не имеет резкой температуры плавления¹⁾. Высушенный при 105° С., он спекается при нагревании в капилляре около 185° С., и затем плавится в прозрачную, но густую желтую жидкость при 188—190° С.

По Zw. и Dr. спекается при 190° и плавится в густую жидкость несколько выше.

Сухой рутин, облитый на часовом стеклышке несколькими каплями крепкой серной кислоты, окрашивается в ярко-желтый цвет и легко растворяется, давая ярко-желтую жидкость, в которой через некоторое время образуется темно-оранжевый осадок.

Крепкая азотная кислота, уд. в. 1,4, окрашивается рутином в красно-бурый цвет. При нагревании рутина на водяной бане с 10% азотной кислотой образуется шавелевая кислота и нитросоединение, сходное по цвету и отношению к шерстяному волокну с пикриновой кислотой.

Насыщенный на холоду водный раствор рутина почти безцветен и имеет нейтральную реакцию по отношению к лакмусу.

Он окрашивается раствором уксуснокислого свинца в желтый цвет, осадок же, желтого цвета, образуется только при добавлении большого избытка реактива и стоянии смеси. Со свинцовым уксусом дает оранжевый осадок, жидкость же остается желтой.

Медленно восстанавливает азотнокислое серебро, давая черный осадок, при нагревании восстановление происходит быстро с образованием красноватой жидкости. Хлорное золото восстанавливается также на холоду медленно, при нагревании—тотчас.

Не восстанавливает окиси меди в Фелинговой жидкости, более же крепкий раствор рутина (1:100), в слабом растворе йода калия, восстанавливает Фелингову жидкость, но очень слабо и только при продолжительном кипячении.

С очень разведенным раствором хлорного железа, прибавляя при том ничтожное количество его, чтобы не примешать

¹⁾ Определение температуры плавления производилось во всех случаях в капиллярах, в серной кислоте, в колбочке с широким и длинным горлышком, без введения поправок.

цвет самого реактива, водный раствор рутина дает интенсивное темно-зеленое окрашивание, которое при кипячении становится несколько слабее. С хлористым железом не дает никакого окрашивания, по Zw. и Dr.—буро-красное с зеленым оттенком.

Йод и углекислые щелочи окрашивают растворы рутина золотисто-желтым цветом. Растворы в йодных щелочах, особенно в аммиаке, при стоянии сильно бурются.

При добавлении разведенных минеральных кислот (SO_4H_2 и HCl) к раствору рутина в кипящей воде происходит сначала обезцвечивание бледно-желтой жидкости, затем она опять становится желтой и рутин, при дальнейшем кипячении, расщепляется на сахар и красящее вещество, кристаллизующееся при охлаждении в виде ярко-желтых иголок.

Этой реакцией определяется принадлежность рутина к группе гликозидов.

При дальнейшем исследовании красящее вещество оказалось идентичным с кверцетином из кверцитрина, сахар же—состоящим из рамнозы и глюкозы.

Определение кристаллизационной воды и элементарный анализ рутина.

Определение кристаллизационной воды представляло значительные затруднения, так как рутин, как вещество богатое сахаром, при более низких температурах, до 105°, теряет воду очень медленно и в не одинаковом количестве, от 4.25 до 5.67%, при нагревании же сразу до 115° расплавляется мало-по-малу в бурю массу. Соответственно неодинаковой потере воды данные анализы также согласовались довольно плохо между собой.

Из дальнейших опытов выяснилось, что рутин теряет всю свою кристаллизационную воду при 110° С., принимая при этом серовато-зеленый оттенок. Его частица содержит три частицы воды, из которых две связаны более прочно и теряются сполна только при 110° С., треть же выветривается отчасти уже при обыкновенной температуре при высушивании свежее перекристаллизованного рутина на воздухе. Дальнейшая потеря ее совершается при высушивании в эксиккаторе над серной кислотой, при том в различной степени, в зависимости от комнатной температуры.

Определения воды, произведенные в различное время года, показали, что в летние месяцы (июнь) третья частица воды теряется в эксиккаторе почти сполна (VII—1.537%; VIII—1.459%), полная ее потеря происходит при 95—7° С. (V—1.894%, VI—

1.814%); въ зимніе же мѣсяцы, когда въ комнатахъ болѣе низкая температура, воздушно-сухой рутинъ теряетъ въ эксиккаторѣ воды очень мало (I—0.663%, II—0.702%), весной (мартъ) немного больше (III—0.947%, IV—0.831%).

I. При высушиваніи въ эксиккаторѣ надъ SO_4H_2 0.2113 grm. воздушно-сухого рутинъ потеряли 0.0014 grm. воды.

II. 0.2563 grm.—0.0018 grm. воды.

	Найдено	
	I	II
H_2O :	0.663%	0.702%

Анализъ:

I. 0.2099 grm. высушеннаго въ эксиккаторѣ рутинъ дали 0.3780 grm. CO_2 и 0.1036 grm. H_2O .

II. 0.2545 grm.—0.4594 grm. CO_2 и 0.1256 grm. H_2O .

	Найдено:		Высчитано для
	I	II	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
C	49.114%	49.230%	49.443%
H	5.521%	5.521%	5.382%

III. 0.2534 grm. воздушно-сухого рутинъ потеряли въ эксиккаторѣ 0.0024 grm. воды.

IV. 0.2646 grm.—0.0022 grm. воды.

	Найдено	
	III	IV
H_2O :	0.947%	0.831%

Высушиваніе продолжалось въ водяномъ шкафу при $95-70^\circ\text{C}$. Общая потеря въ эксиккаторѣ и сушильномъ шкафу:

V. 0.2534 grm. воздушно-сухого рутинъ 0.0048 grm. воды.

VI. 0.2646 grm. » » 0.0048 grm. »

	Найдено	
	V	VI
H_2O :	1.894%	1.814%

Высчитано для	Высчитано для
$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$:
1.375%	2.712%

Анализъ:

V. 0.2486 grm. высушеннаго при $95-70^\circ\text{C}$. рутинъ дали 0.4560 grm. CO_2 и 0.1234 grm. H_2O .

VI. 0.2598 grm.—дали 0.4744 grm. CO_2 и 0.1224 grm. H_2O .

	Найдено:		Среднее:	Высчитано для
	V	VI		$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$:
C	50.026%	49.800%	49.913%	50.135%
H	5.553%	5.270%	5.411%	5.301%

Zw. и Dr. найдено при высушиваніи при 100° воды:

1.45—1.75%,

и въ рутинѣ, высушенномъ при 100°C :

C 49.11—49.76%

H 5.65—5.34%

Воздушно-сухой рутинъ высушивался въ эксиккаторѣ.

VII. 0.2608 grm. рутинъ потеряли 0.0040 grm. воды.

VIII. 0.2466 » » » 0.0036 » »

	Найдено		Высчитано для
	VII	VIII	$(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
H_2O :	1.534%	1.460%	1.375%

Высушенный въ эксиккаторѣ рутинъ высушивался при 110°C .

IX. 0.2568 grm. рутинъ потеряли 0.0150 grm. воды.

X. 0.2430 » » » 0.0140 » »

	Найдено		Высчитано для
	IX	X	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$:
H_2O :	5.841%	5.761%	5.575%

Zw. и Dr. нашли для рутинъ, уже высушеннаго при 100° , при $150-160^\circ$ воды: 5.92%.

Рутинъ, высушенный при 110°C , не измѣнялся болѣе въ вѣсѣ при нагреваніи въ теченіе двухъ часовъ до 130°C , что указываетъ на полное выдѣленіе кристаллизационной воды.

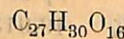
Анализъ:

IX. 0.2418 grm. рутинъ, высушеннаго при 110°C , дали 0.4674 grm. CO_2 и 0.1098 grm. H_2O .

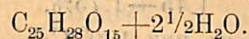
X. 0.2290 grm.—дали 0.4424 grm. CO_2 и 0.1040 grm. H_2O .

	Найдено:		Высчитано для
	IX	X	$C_{27}H_{30}O_{16}$:
C	52.718%	52.687%	53.096%
H	5.080%	5.080%	4.954%

Изъ этихъ данныхъ для безводнаго рутина высчитана формула:



Zw. и Dr. при анализѣ рутина, высушеннаго при 150—160°, даютъ только количество водорода—5.04%. Высчитанная ими формула безводнаго рутина: $C_{25}H_{28}O_{15}$, и воздушно-сухого:



По моимъ опытамъ высчитать точную формулу для воздушно-сухого рутина не представляется возможнымъ въ виду непостояннаго содержанія воды.

Опредѣленія, произведенныя высушиваніемъ при 110° С. воздушно-сухого рутина, дали воды отъ 6.215 до 7.709%.

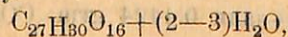
I. 0.2608	»	»	»	0.0190	»	»	»	7.285%
II. 0.2466	»	»	»	0.0176	»	»	»	7.137%
III. 1.0170	»	»	»	0.0748	»	»	»	7.355%
IV. 1.0022	»	»	»	0.0722	»	»	»	7.204%
V. 1.1384	»	»	»	0.0716	»	»	»	6.290%
VI. 0.8367	»	»	»	0.0520	»	»	»	6.215%
VII. 1.0760	»	»	»	0.0754	»	»	»	7.007%
VIII. 1.0014	»	»	»	0.0772	»	»	»	7.709%
IX. 1.0124	»	»	»	0.0764	»	»	»	7.546%

V и VI опредѣленія сдѣланы съ рутиномъ, сохранявшимся два года въ склянкѣ съ притертой пробкой, VII—со свѣже-перекристаллизованнымъ и высушеннымъ при комнатной температурѣ лѣтомъ, а VIII и IX—зимой.

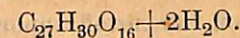
Высчитано для: $C_{27}H_{30}O_{16} + 2\frac{1}{2}H_2O$ воды—6.873%

и для $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$ воды—8.136%.

Такимъ образомъ должно предположить, что частица рутина содержитъ три частицы кристаллизационной воды, изъ которыхъ одна вывѣтривается болѣе или менѣе легко въ зависимости отъ температуры и влажности воздуха. Поэтому воздушно сухой рутинъ будетъ имѣть формулу:



а рутинъ, высушенный при 95—70° С. или въ эксиккаторѣ при температурѣ не ниже 22° С.:



Расщепленіе рутина.

Количественное опредѣленіе продуктовъ расщепленія гликоида рутина производилось по способу, примененному впервые Rigaud при изслѣдованіи кверцитрина, а именно—взвѣшиваніемъ кверцетина.

Къ кипящему раствору одной части рутина въ 200 частяхъ воды прибавлялся 1% сѣрной кислоты въ видѣ раствора, содержащаго въ 5 см. 1 grm. SO_4H_2 , и смѣсь кипятилась на воздушной банѣ одинъ часъ. При охлажденіи изъ желтой жидкости выдѣляется кверцетинъ въ видѣ желтыхъ игольчатыхъ кристалловъ, иногда выдѣленіе кристалловъ начинается уже во время кипяченія, жидкость же становится почти безцвѣтной. Расщепленіе полное, какъ показали повѣрочный опытъ. Кверцетинъ собирался на высушенномъ и взвѣшенномъ фильтрѣ, тщательно промывался водою, высушивался при 95—70° С. и взвѣшивался.

I. 1.0358 grm. воздушно-сухого рутина дали 0.4664 grm. кверцетина.

II. 1.0168 grm. — 0.4524 grm. кверцетина.

Найдено

	I	II
Кверцетина:	45.029%	44.493%

Эти данныя—пересчитаны на безводный рутинъ, принимая, на основаніи сдѣланныхъ около того времени опредѣленій, содержаніе воды въ среднемъ 7.245%. Кромѣ того было произведено еще одно расщепленіе безводнаго рутина.

III. 0.7847 grm. рутина, высушеннаго при 110° С., дали 0.3718 grm. кверцетина.

Найдено

Высчитано для

	I	II	III	$C_{27}H_{30}O_{16}$
Кверцетина:	48.546%	47.969%	47.381%	49.504%

Такую большую потерю кверцетина можно объяснить образованіемъ нѣкотораго количества болѣе растворимыхъ сульфокислотъ. Подтвержденіемъ этого служить желтый цвѣтъ жидкости, появляющейся послѣ удаленія сѣрной кислоты углекислымъ баріемъ, и то,

что при расщеплении соляною кислотой были получены болѣе точныя числа¹⁾.

Расщепление соляной кислотой производилось въ тѣхъ же условіяхъ.

IV. 0.9242 gm. рутина, высушеннаго при 110°, дали 0.4530 gm. кверцетина.

V. 0.9360 gm.—0.4642 gm. кверцетина.

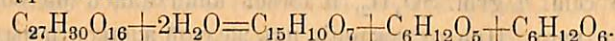
Найдено

IV

V

Кверцетина: 49.016% 49.594%.

Расщепление рутина идетъ при присоединении двухъ частицъ воды по уравненію:



Вычислено для Найдено въ среднемъ

$C_{27}H_{30}O_{16}$ изъ IV и V опредѣлений

Кверцетина, $C_{15}H_{10}O_7$: 49.504% 49.305%

Zw. и Dr. нашли для рутина, высушеннаго при 100°, кверцетина: 42.06%, 43.25%, 39.24%.

Foerster: 45.40%, 46.47%, 44.47%.

Въ работѣ Foerster'a не указывается, съ какимъ рутиномъ были произведены опредѣленія. Его данныя, повидимому, должны быть отнесены къ воздушно-сырому рутину.

II. Кверцетинъ.

1, 3, 3', 4'—тетра-окси-флавоноль¹⁾.

Литература.

Въ 1854 году Rigaud²⁾ была впервые замѣчена способность кверцитрина расщепляться при кипяченіи съ кислотами на сахаръ и желтое красящее вещество, названное имъ кверцетиномъ.

Съ тѣхъ поръ кверцетинъ подвергался много разъ изслѣдованіямъ, приведшимъ къ установленію до 10 формулъ, но о химической природѣ этого интереснаго соединенія, такъ часто встрѣчающагося въ растеніяхъ и игравшаго въ свое время не мало важную роль въ красильной технику, долгое время было извѣстно очень мало.

Болѣе подробныя изслѣдованія были произведены только Hlasiwetz'омъ³⁾, показавшимъ, что кверцетинъ способенъ къ дальнѣйшимъ расщепленіямъ при сплавленіи его съ ѣдкимъ кали, при чемъ образуется флороглюцинъ и кверцетиновая кислота, и Hlasiwetz'омъ и Pfaundler'омъ⁴⁾, которые продолжали изученіе продуктовъ, получающихся при этой реакціи расщепленія.

Производя сплавление съ ѣдкимъ кали при различныхъ температурахъ и въ различное по продолжительности время, они нашли конечными продуктами расщепленія кверцетина флороглюцинъ и протокатеховую кислоту, и промежуточными—кверцетиновую, $C_{15}H_{10}O_7$, и кверцимериновую, $C_8H_6O_5 \cdot H_2O$, кислоты и парадатисцетинъ, $C_{15}H_{10}O_6$. Обѣ послѣднія кислоты даютъ при новомъ сплавленіи съ ѣдкимъ кали протокатеховую кислоту, а парадатисцетинъ—флороглюцинъ.

1) Флавонолями, по Kostaneck'ому и Tambor'у, называются флавоны (см. стр. 1), имѣющіе OH въ α -положеніи въ пирановомъ кольцѣ.

2) l. c.

3) Wien. ak. Ber. 36, 401, (1859).

4) Journ. f. pr. Chem. 94, 79, (1865).

1) См. стр. 61.

Ничтожное количество получающихся промежуточных продуктов не позволило им произвести полное их исследование и установить тем строение частицы. Hl. и Pf. были также приготовлены и исследованы кристаллическія соединения кверцетина съ K, Na и Zn.

Въ 1879 году кверцетинъ былъ вновь исследованъ Liebermann'омъ и Hamburger'омъ¹⁾, установившими для него формулу: $C_{24}H_{16}O_{11}$. Правильность своей формулы они подтверждали исследованиемъ ацетил-и бром-дериватовъ кверцетина.

Они нашли, что кверцетинъ легко ацетируется, давая бѣлыя иглы ди-ацетил-кверцетина, а при бромировании ими были получены ди-и тетра-бром-кверцетины, которые въ свою очередь даютъ ди-ацетильныя производныя. Кромѣ того ими была приготовлена и анализирована ди-натріевая соль кверцетина. На основаніи образованія ди-ацетильнаго производнаго и ди-натріевой соли Liebermann и Hamburger доказывали въ частицѣ кверцетина присутствіе двухъ гидроксильныхъ.

Но заслуга выясненія строенія кверцетина и установленія его формулы принадлежитъ Herzig'у, посвятившему разработкѣ этого вопроса нѣсколько лѣтъ.

По Herzig'у²⁾ недостаточная обоснованность формулы Lieb. и Hamb., $C_{24}H_{16}O_{11}$, обнаруживается уже при первомъ ея разсмотрѣніи, а именно: не выяснено, какую роль въ частицѣ кверцетина играютъ остальные девять кислородныхъ атомовъ, такъ какъ по L. и H. кверцетинъ содержитъ только два гидроксила. Его исследование на метоксильныя и карбоксильныя группы дали отрицательные результаты. Присутствіе послѣднихъ можно было ожидать въ виду способности кверцетина растворяться въ углекислыхъ щелочахъ. Для разъясненія этого вопроса Herzig предпринялъ приготовленіе и изученіе алкил-дериватовъ кверцетина.

Анализы метил-и этил-кверцетина показали, что его частица должна содержать болѣе двухъ гидроксильныхъ. Полученныя при алкилированіи іодистыми алкилами соединенія были опредѣлены, принимая формулу L. и H., какъ гекса-метил-(этил-) кверцетины. Полный параллелизмъ свойствъ обоихъ рядовъ алкильных производныхъ, а также сохраняемое ими сходство съ кверцетиномъ—они желтаго цвѣта и одинаково относятся къ щелочамъ—заставляли

¹⁾ Ber. 12, 1178, (1879).

²⁾ Wien. ak. Ber. 89, II, 346, (1884).

Herzig'a признать ихъ производными не измѣненнаго кверцетина, что подтвердилось позже опытнымъ путемъ.

Страннымъ казалось различіе алкил-кверцетиновъ съ ацетил-кверцетиномъ: первые желтаго цвѣта, послѣдній по L. и H. совершенно бѣлаго цвѣта. Предположеніе, что при ацетилированіи происходитъ расщепленіе частицы, опровергалось опытомъ. Оно идетъ количественно и при омыленіи ацетильнаго производнаго получается не измѣненный кверцетинъ. Оставалось единственно возможное допущеніе, что алкил-кверцетины представляютъ собою неполные продукты алкилированія, способные еще ацетилироваться. Дѣйствительно, желтые алкил-дериваты даютъ при ацетилированіи совершенно бѣлые ди-ацетил-гекса-алкил-кверцетины. При ацетилированіи же кверцетина получается не ди-, а окто-ацетил-кверцетинъ.

Эти данныя были подтверждены Liebermann'омъ¹⁾, провѣрившимъ результаты исследования Herzig'a съ помощью выработаннаго имъ точнаго способа опредѣленія числа ацетильныхъ группъ, вступающихъ въ частицу кверцетина. При этомъ имъ также были провѣрены собственные данныя о бромпроизводныхъ кверцетина, которые на этотъ разъ онъ опредѣлилъ какъ три-бром-кверцетинъ.

Переисследование Herzig'a²⁾ бромпроизводныхъ кверцетина и ихъ ацетильныхъ производныхъ дали результаты сильно уклоняющіеся отъ теоретическихъ данныхъ. Это подало главный поводъ усомниться въ правильности формулы Liebermann'a.

Для установленія величины молекулы Herzig пользовался вначалѣ химическимъ методомъ³⁾. Онъ подвергъ тщательному опредѣленію количество ацетильныхъ и алкильных группъ въ ацетил-алкил-кверцетинахъ и нашелъ, что на одну ацетильную группу приходится четыре алкильныхъ. Отсюда былъ высчитанъ вѣсъ простѣйшей молекулы: 292. Изъ всѣхъ предложенныхъ раньше формулъ высчитанный молекулярный вѣсъ ближе всего соответствуетъ формулѣ Löwe— $C_{15}H_{12}O_7$.

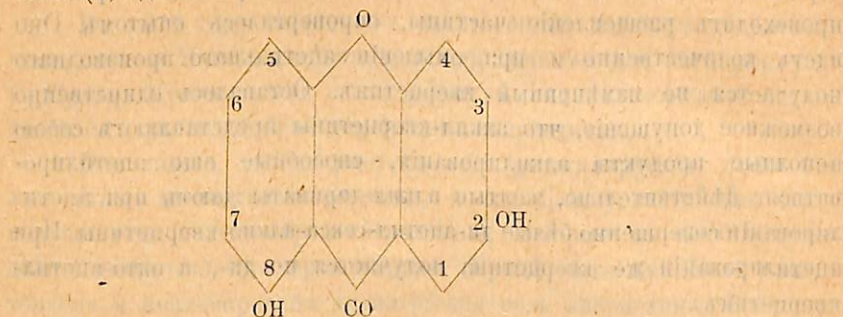
Рѣшеніе вопроса о дѣйствительной величинѣ молекулы кверцетина зависѣло далѣе отъ выясненія той роли, которую играетъ въ частицѣ кислородъ, неспособный алкилироваться, но легко ацетилирующійся. По аналогіи съ производными хинона, переходя-

¹⁾ Ber. 17, 1682, (1884).

²⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1020, (1885).

³⁾ Wien. ak. Ber. 97, II b, 509, (1888).

дящими при ацетилировании въ соединенія гидрохинона, частица кверцетина должна была бы содержать два хинонных кислорода, а молекулярный вѣсъ былъ бы 608. Но обратившись къ изслѣдованію алкил-дериватовъ къ тому времени болѣе изученнаго эвксантона (2,8-ди-окси-ксантона):



весьма сходнаго во многихъ свойствахъ съ кверцетиномъ и отличающагося только трудною расщепляемостью фдкимъ кали, Herzig¹⁾ нашель, что нѣтъ необходимости предполагать присутствіе двухъ хинонныхъ кислородовъ, такъ какъ гидроксильная группа, въ неизвѣстныхъ еще въ то время условіяхъ, можетъ относиться къ алкилированию и ацетилированию совершенно такъ же, какъ это было замѣчено при кверцетинѣ.

Это наблюденіе было вскорѣ же подтверждено Kostaneck'имъ и Kostaneck'имъ и Schmidt'омъ²⁾ при изслѣдованіи гентизеина (три-окси-ксантона), $C_{13}H_8O_5$. Они также указывали на почти полную аналогію въ свойствахъ производныхъ ксантона съ кверцетиномъ, въ особенности въ способности ихъ давать при п гидроксилахъ въ частицѣ только (n—1) алкил-производныя желтаго цвѣта и n-ацетильныя-производныя бѣлаго цвѣта.

Эта характерная особенность нѣкоторыхъ соединений—давать неполные эфиры, была позже изучена на изомерныхъ окси-ксантонахъ Kostaneck'имъ и Dreher'омъ³⁾, установившими при этомъ, какъ правило, что гидроксиль, находящійся въ орто-положеніи къ карбонильной группѣ, не алкилируется или алкилируется съ большимъ трудомъ.

На основаніи этого для кверцетина можно было считать болѣе вѣроятной формулу Löwe, которая однако должна быть измѣнена

¹⁾ Wien. ak. Ber. 100, II b, 187, (1891).

²⁾ Wien. ak. Ber. 100, II b, 231 и 267, (1891).

³⁾ Ber. 26, I, 71, (1893).

въ $C_{15}H_{10}O_7$ ¹⁾. Определенія молекулярнаго вѣса кверцетина и ацетил-тетра-этил-кверцетина по способу Бекмана подтвердили это предположеніе, при чемъ для перваго было найдено 258, высчитанный же вѣсъ молекулы 302.

Всѣ прежнія аналитическія данныя хорошо согласовались на новую формулу:

Кверцетинъ $C_{15}H_{10}O_7$

Пента-ацетил-кверцетинъ $C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$.

Тетра-метил-кверцетинъ $C_{15}H_6O_7(CH_3)_4$.

Тетра-этил-кверцетинъ $C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$.

Моно-ацетил-тетра-метил-кверцетинъ $C_{15}H_5O_7(CH_3)_4(OC_2H_3)$.

Моно-ацетил-тетра-этил-кверцетинъ $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(OC_2H_3)$.

Эта же самая формула была установлена для кверцетина также и Wachs'омъ²⁾ въ 1893 г. на основаніи элементарнаго состава и определений молекулярнаго вѣса по Бекману.

Какъ сказано уже раньше, при изслѣдованіи продуктовъ бромирования кверцетина Herzig'омъ были получены данныя, сильно отклоняющіяся отъ теоретическихъ. Ближе всего они подходили, при высчитываніи на прежнюю формулу, къ составу три и пента-бром-кверцетиновъ и его ацетильныхъ производныхъ. Тогда же Herzig'омъ было замѣчено, что бромпроизводныя кверцетина легко отщепляютъ Br при обработкѣ ихъ слабыми фдкими щелочами, и указано на сходство ихъ въ этомъ отношеніи съ производными флороглюцина. Провѣряя³⁾ эти данныя послѣ установленія новой формулы, онъ нашель, что кверцетинъ даетъ при бромированіи ди-бром-кверцетинъ, $C_{15}H_8Br_2O_7$,—который однако также не постояннаго состава, такъ какъ отщепленіе брома происходитъ мало-помалу уже при перекристаллизаци изъ алкоголя, хотя температура плавленія остается безъ измѣненія. Болѣе постояннень и не отщепляетъ при перекристаллизаци брома

ди-бром-тетра-этил-кверцетинъ $C_{15}H_4Br_2O_7(C_2H_5)_4$.

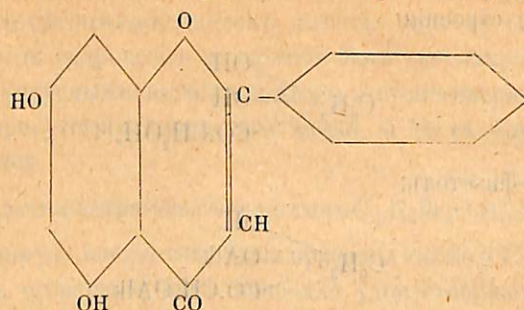
Въ этомъ свойствѣ также полное сходство съ флороглюциномъ, эфиры котораго то-же даютъ болѣе постоянныя бром-производныя. Различіе ихъ заключается въ томъ, что флороглюцинъ даетъ только псевдо-эфиры, производящіеся отъ три-кето-гекса-метилена, кверцетинъ же настоящіе, расщепляющіеся іодистымъ водородомъ. Такимъ

¹⁾ Wien. ak. Ber. 100, II b, 198, (1891).

²⁾ Diss. стр. 20.

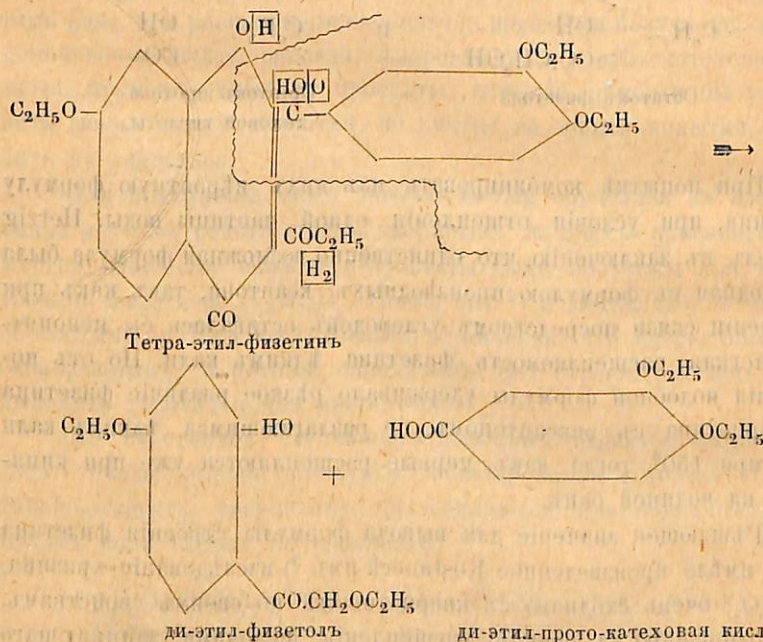
³⁾ Monatsh. f. Ch. XV, 683, (1893).

Остроумнымъ комбинаваніемъ продуктовъ, получающихся при его расщепленіи, Kostaneck'ому удалось построить формулу хризина



и объяснить реакцію его расщепленія. При этомъ имъ было высказано предположеніе, что физетинъ и кверцетинъ имѣютъ аналогичное строеніе, являясь окси-дериватами хризина.

Опираясь на данныя Kostaneck'аго, Herzig¹⁾ могъ теперь построить формулу физетина. Реакція расщепленія тетра-этил-физетина также получила свое объясненіе:

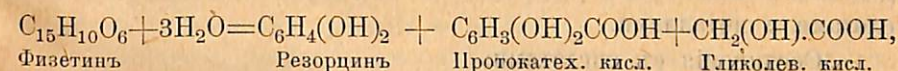
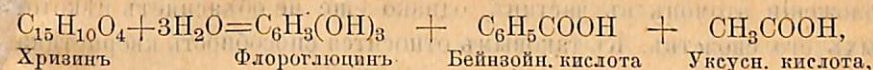


Строеніе физетола, установленное Herzig'омъ, было подтверждено также синтетическимъ путемъ Kostaneck'имъ²⁾.

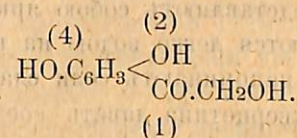
¹⁾ Monatsh. f. Chem. XV, 687, (1894).

²⁾ Ber. 28, II, 2302, (1895).

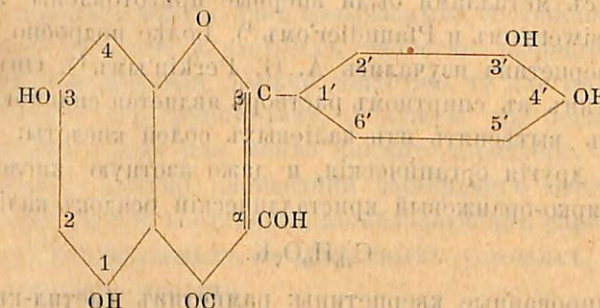
Расщепленіе физетина протекаетъ аналогично кислотному расщепленію хризина:



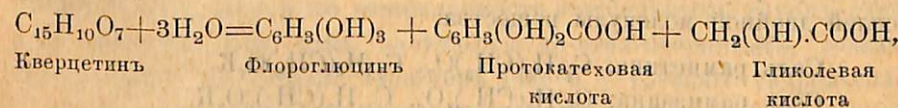
но при этомъ остатокъ гликолевой кислоты остается связаннымъ съ феноломъ-резорциномъ, образуя физетолъ:



Съ установленіемъ строенія физетина было выяснено и строеніе кверцетина, который является окси-физетиномъ:



Расщепленіе его происходитъ подобно тому, какъ и при физетинѣ:



но остатокъ гликолевой кислоты не остается связаннымъ съ феноломъ-флороглюциномъ, а отщепляется и окисляется, такъ что въ результатъ получаются только флороглюцинъ и протокатеховая кислота.

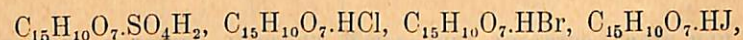
Это же строеніе для производныхъ флавона было впоследствии подтверждено многочисленными синтезами Kostaneck'аго съ учениками. Синтезъ кверцетина еще не могъ быть осуществленъ.

По номенклатурѣ Kostaneck'аго и Dreher'а кверцетинъ будетъ:

1, 3, 3', 4'—тетра-окси-флавоноль.

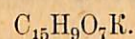
Эта формула кверцетина должна по праву считаться окончательно установленной. Она дает наглядное представление о расположении атомовъ въ частицѣ, однако еще не объясняетъ нѣкоторыхъ его свойствъ. Къ таковымъ относится способность кверцетина давать въ извѣстныхъ условіяхъ солеобразныя соединения съ кислотами и металлами.

Соединенія съ кислотами:

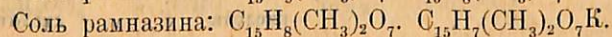
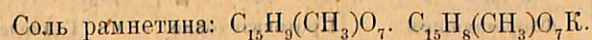


были получены и изслѣдованы А. Г. Перкин'ымъ и Рате¹⁾ и А. Г. Перкин'ымъ²⁾. Они представляютъ собою ярко-окрашенные мелкіе кристаллы и расщепляются легко водою на кверцетинъ и кислоту; по своимъ свойствамъ напоминаютъ соли слабыхъ оснований.

Способность же кверцетина давать соединения съ металлами была извѣстна уже давно. Еще въ 1851 году Bolley³⁾ предлагалъ называть кверцитринъ кверцитроновою кислотою, кристаллическія же соединения съ металлами были впервые приготовлены и анализированы Hlasiwet'омъ и Pfaunder'омъ⁴⁾. Болѣе подробно кислотныя свойства кверцетина изучались А. Г. Перкин'ымъ⁵⁾. Онъ нашелъ, что кверцетинъ въ спиртномъ растворѣ является сильною кислотою и способенъ вытѣснять изъ калиевыхъ солей кислоты: угольную, уксусную и другія органическія, и даже азотную кислоту, давая при этомъ ярко-оранжевый кристаллическій осадокъ калиевой соли:



Алкилированные кверцетины: рамнетинъ (метил-кверцетинъ) и рамназинъ (ди-метил-кверцетинъ), разлагаются въ тѣхъ же условіяхъ уксусно-калиевую соль только съ образованіемъ калиевыхъ солей двойной молекулы вещества:



Тетра-метил-кверцетинъ уксусно-калиевой соли не разлагается, но даетъ, какъ это указывалось раньше Herzig'омъ, кристаллическія соли при добавленіи къ его спиртному раствору свободныхъ щелочей.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 67, 644, (1895).

²⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1439, (1896).

³⁾ Ann. 37, 105, (1851).

⁴⁾ L. c.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 75, 433, (1899).

Всѣ эти соли легко разлагаются при обработкѣ ихъ горячею водою.

Для объясненія образованія соединений кверцетина съ кислотами Perkin высказалъ два предположенія, по которымъ присоединеніе элементовъ кислоты происходитъ или на мѣстѣ двойной связи въ пирановомъ кольцѣ, или ему предшествуетъ хиноидная перегруппировка, допускаемая имъ также въ двухъ направленіяхъ. Второе предположеніе считалось Perkin'ымъ заслуживающимъ предпочтенія. Оно же было принято имъ и для объясненія образованія соединений кверцетина съ металлами.

Непримѣнимость предположеній Perkin'a для объясненія образованія этихъ двухъ рядовъ соединений кверцетина была доказана мною въ статьѣ «Къ вопросу о строеніи флавоновъ.»¹⁾

Для солеобразныхъ соединений кверцетина и другихъ производныхъ флавона съ кислотами мною была указана, на основаніи работъ: Collie и Tickle²⁾, Baeyer'a и Villiger'a³⁾, Bülow'a и Sicherer'a⁴⁾ и др., полная ихъ аналогія съ, такъ называемыми, оксоніевыми солями.

Что же касается кислотныхъ свойствъ кверцетина, то для уясненія ихъ образованія, должно допустить ту или иную неустойчивую атомную перегруппировку, ведущую къ образованію въ частицѣ группъ, болѣе или менѣе кислаго характера.

Подобное свойство кверцетина заставляеть отнести его къ классу псевдокислотъ, соединений, не обладающихъ карбоксильными группами, но реагирующихъ въ извѣстныхъ условіяхъ, какъ болѣе или менѣе сильныя кислоты.

На основаніи образованія три-метил-кверцетиномъ ди-калиевой соли, $C_{15}H_8(CH_3)_3O_7K_2$, кверцетинъ является двух-основною псевдокислотой. Изъ легкой же отщепляемости этоксильныхъ группъ сѣрной кислотой, при чемъ получается ди-этил-кверцетинъ, можно предполагать кислотный характеръ еще и у третьяго гидроксила.

Тогда же мною была указана склонность производныхъ кверцетина давать двуполимерныя соединения, чѣмъ объясняется образованіе монокалиевой соли двойной молекулы рамнетина и рамназина.

Во всякомъ случаѣ, кислотныя свойства кверцетина еще не достаточно изучены.

¹⁾ Труды Общ. Физико-Хим. Наукъ при Имп. Харьк. Унив. за 1902 г.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 710, (1899).

³⁾ Ber. 34, II, 2679; III, 3612, (1901); 35, 1189, 1201, 1754, (1902).

⁴⁾ Ber. 34, III, 3916, (1901).

III. Кверцетинъ изъ рутина.

Приготовление и свойства.

При расщепленіи рутина разведенной сѣрной или соляной кислотой получается кверцетинъ, который очищался повторной перекристаллизацией изъ разведеннаго алкоголя. Для этого къ профильтрованному раствору его въ небольшомъ количествѣ кипящаго алкоголя прибавлялось около десяти объемовъ горячей воды. Черезъ нѣсколько минутъ кверцетинъ начинаетъ кристаллизоваться, загрязненія же остаются въ растворѣ.

Кверцетинъ изъ рутина имѣлъ видъ кристаллическаго порошка ярко-желтаго цвѣта, состоящаго изъ мелкихъ игольчатыхъ кристалловъ, безъ запаха и вкуса. Онъ почти совершенно не растворимъ въ водѣ, растворяется очень трудно въ эфирѣ и другихъ обычныхъ органическихъ растворителяхъ, но легко въ кипящемъ алкоголѣ и ледяной уксусной кислотѣ. Ёдкія и углекислыя щелочи растворяютъ кверцетинъ очень легко, давая слабые растворы желтаго цвѣта, а крѣпкіе—темно-оранжеваго.

Спиртный растворъ кверцетина даетъ со спиртнымъ же растворомъ ёдкаго кали или натра, а также и уксусно-кислаго калия, ярко-желтый кристаллическій осадокъ, соотвѣтствующій соли кверцетина. Въ спиртномъ же растворѣ кверцетинъ также образуетъ аморфные осадки съ растворами: уксусно-кислаго свинца—яркій оранжево-красный, уксусно-кислой мѣди—грязно-желтый и ёдкаго барита—зеленовато-бурый; съ растворомъ хлорнаго желѣза осадка не образуетъ, но жидкость окрашивается въ черно-зеленый цвѣтъ, переходящій при нагреваніи въ красно-бурый. Окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ настолько интенсивно, что даже водные растворы кверцетина, хотя онъ считается въ ней нерастворимымъ, окрашиваются въ темно-зеленый цвѣтъ.

Кверцетинъ сильно восстанавливаетъ Фелингову жидкость и азотно-кислое серебро.

Крѣпкою азотною кислотой окрашивается интенсивнымъ буровато-краснымъ цвѣтомъ, быстро переходящимъ въ бурый.

Легко растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, давая темно-оранжевые растворы. Окраска ихъ очень интенсивна и переходитъ при большомъ разведеніи въ золотисто-желтую. Очень разведенные растворы въ крѣпкой сѣрной кислотѣ имѣютъ слабую зеленовато-голубую флуоресценцію.

Насыщенные растворы кверцетина въ кипящей ледяной уксусной кислотѣ окрашиваются отъ прибавленія крѣпкой сѣрной и дымящейся соляной кислотъ ярко-оранжевымъ цвѣтомъ и даютъ при охлажденіи ярко-желтые кристаллическіе осадки соединений кверцетина съ соотвѣтствующей кислотой, такъ называемыя, оксоніевыя соли. Хлористо-водородный кверцетинъ осаждается также при добавленіи дымящейся соляной кислоты къ раствору его въ крѣпкомъ алкоголѣ. При добавленіи къ раствору кверцетина въ алкоголѣ хлорной платины и затѣмъ дымящейся соляной кислоты осаждается кирпично-красный осадокъ, содержащій платину. Всѣ эти соединения разлагаются водою на кислоту и кверцетинъ.

Такимъ же точно образомъ относится къ перечисленнымъ реактивамъ и кверцетинъ изъ кверцитрина. Какой-либо существенной разницы между ними, ни по физическимъ свойствамъ, ни по отношенію къ реактивамъ, замѣчено не было.

Кверцетинъ изъ рутина не плавится безъ разложенія, а превращается около 310°C . въ черную жидкость, начиная чернѣть около 300°C . Сравнительный опытъ, произведенный одновременно въ двухъ капиллярахъ съ кверцетиномъ изъ кверцитрина, показали и въ этомъ случаѣ полное ихъ сходство.

Кристаллизационная вода.

Кверцетинъ изъ рутина, оставленный на долгое время въ эксиккаторѣ надъ сѣрной кислотой, не измѣнялся въ вѣсѣ, при высушиваніи же въ водяномъ сушильномъ шкафу, при $95-70^{\circ}\text{C}$., теряетъ легко и сполна свою кристаллизационную воду. Полнота ея выдѣленія провѣрялась нагреваніемъ высушеннаго кверцетина до 130°C .

Эта способность кверцетина—легко терять воду, противорѣчитъ указаніямъ Hlasiwetz'a¹⁾, а также Liebermann'a и Hamburger'a²⁾,

¹⁾ Wien. ak. Ber. 36, 408, [1859].

²⁾ L. c.

по мнѣнію которыхъ кверцетинъ теряетъ всю свою воду только при 130° С. Также и Herzig¹⁾ считалъ сначала необходимымъ высушивать его при 130°, но уже во второй работѣ о кверцетинѣ онъ указывалъ, что нѣтъ необходимости прибѣгать къ такой высокой температурѣ, а достаточно 110°²⁾. Liebermann въ позднѣйшей работѣ³⁾ высушивалъ кверцетинъ тоже при 110°.

Несогласныя данныя о количествѣ кристаллизационной воды объясняются не недостаточной температурой высушивания, какъ думалъ Herzig, а тѣмъ, что прежніе авторы часто принимали за кверцетинъ вещества съ нимъ очень сходныя. Такъ, Zw. и Dr. въ работѣ о кверцитринѣ и робининѣ⁴⁾ говорятъ, что содержаніе воды въ кверцетинахъ различнаго приготовления колеблется отъ 6.9 до 10.4%. По моимъ изслѣдованіямъ продуктъ расщепленія робинина оказался не кверцетиномъ, а другимъ веществомъ изъ группы флавоновъ, очень съ нимъ сходнымъ и содержащимъ дѣйствительно около 6.5% воды.

По Wachs'у⁵⁾ кверцетинъ изъ кверцитрина теряетъ всю кристаллизационную воду при 100°, дѣлаясь при этомъ зеленоватымъ. Такое же измѣненіе цвѣта при высушиваніи было замѣчено раньше и Zw. и Dr.

Кверцетинъ изъ рутина также становится при высушиваніи зеленымъ. Зеленый цвѣтъ исчезаетъ при нагреваніи до 130° С. и появляется снова при охлажденіи. Окрашиванію подвергается только верхній слой, снизу же желтый цвѣтъ кверцетина остается безъ измѣненія. Можно предположить, что оно происходитъ вслѣдствіе окисленія кверцетина кислородомъ воздуха, при чемъ образуется непостоянное при высокой температурѣ соединеніе. Образованіемъ этого соединенія объясняются нѣсколько низкія, въ сравненіи съ теоретическими, данныя опредѣленій воды.

Опредѣленія воды производились высушиваніемъ при 95—70° С.

I.	0.2276 grm.	кверцетина	потеряли	0.0230 grm.	воды.
II.	0.2510 grm.	»	»	0.0258 grm.	»
III.	0.2092 grm.	»	»	0.0212 grm.	»
IV.	0.2568 grm.	»	»	0.0256 grm.	»
V.	0.2566 grm.	»	»	0.0260 grm.	»

¹⁾ Wien. ak. Ber. 89, II, 347, (1884).

²⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1032, (1885).

³⁾ Ber. 17, 1682, (1884).

⁴⁾ L. c.

⁵⁾ Diss. стр. 19.

	Найдено				
	I	II	III	IV	V
Воды:	10.105%	10.279%	10.134%	9.969%	10.132%

Для сравненія мною было произведено въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ высушиваніе кверцетина, приготовленнаго изъ кверцитрина отъ Мерка. При этомъ наблюдалось полное сходство по содержанію воды и по измѣненію цвѣта.

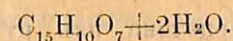
0.2238 grm. кверцетина изъ кверцитрина дали 0.0228 grm. воды.

	Найдено для кверцетина		Высчитано для	
	изъ рутина въ среднемъ		изъ кверцитрина $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$	
Воды:	10.129%	10.188%	10.656%	

Для кверцетина изъ кверцитрина раньше было найдено:

	Wachs'омъ при 100°	Herzig'омъ при 130°
Воды:	10.2%	9.30—9.87%.

Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ, что кверцетинъ изъ рутина и кверцетинъ изъ кверцитрина, по опредѣленію Wachs'a, содержатъ одинаково двѣ частицы кристаллизационной воды:



Элементарный анализъ.

Сожженіе производилось въ этомъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ въ открытой трубкѣ въ струѣ кислорода.

Кверцетинъ изъ рутина при нагреваніи въ трубкѣ сначала плавится, и затѣмъ превращается, мало-по-малу бурля и давая возгонъ, въ рыхлый легко сгорающій уголь.

Анализировался кверцетинъ, высушенный при 95—70° С.

I.	0.2046 grm.	его	дали	0.4478 grm.	CO ₂	и	0.0676 grm.	H ₂ O.
II.	0.2252	»	»	0.4894	»	CO ₂	и	0.0692 » H ₂ O.
III.	0.2312	»	»	0.5028	»	CO ₂	и	0.0745 » H ₂ O.
IV.	0.2306	»	»	0.5024	»	CO ₂	и	0.0762 » H ₂ O.

	Найдено:			
	I	II	III	IV
C	59.690%	59.269%	59.311%	59.419%
H	3.696%	3.437%	3.605%	3.696%

	Въ среднемъ:	Высчитано для $C_{15}H_{10}O_7$:
C	59.422%	59.583%
H	3.603%	3.335%

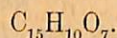
Zw. и Dr. для кверцетина изъ рутина, высушеннаго при 120°, найдено:

	I	II	Въ среднемъ:
C	59.21%	59.62%	59.415%
H	3.63%	3.67%	3.650%

Для кверцетина изъ кверцитрина найдено:

	Herzig'омъ:	Wachs'омъ:
C	59.46—59.96%	59.88, 59.99%
H	3.31— 3.52%	3.59, 3.45%

Эти данныя довольно хорошо согласуются на установленную для кверцетина формулу:



Ацетил-кверцетинъ.

Ацетилирование кверцетина изъ рутина производилось по способу Liebermann'a и Hörmann'a ¹⁾, выработанному ими сперва для ацетилирования рамнетина и примѣненному также Liebermann'омъ и Hamburger'омъ ²⁾ для кверцетина изъ кверцитрина. Этимъ же способомъ пользовался съ успѣхомъ и Herzig для приготовления ацетильныхъ производныхъ кверцетина и другихъ родственныхъ ему соединений.

Равныя части кверцетина и безводной уксусно-натріевой соли и четыре части уксуснаго ангидрида нагрѣвались на асбестѣ до слабого кипѣнія въ продолженіе часа въ колбочкѣ съ длинной трубкой въ качествѣ обратнаго холодильника. При нагрѣваніи происходитъ сначала раствореніе и желтый цвѣтъ кверцетина быстро исчезаетъ, при охлажденіи же жидкость застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Промытый водою для удаленія уксусно-натріевой соли и избытка уксуснаго ангидрида ацетил-кверцетинъ перекристаллизовывался изъ алкоголя, съ прибавленіемъ небольшого количества уксусной кислоты.

¹⁾ Ber. 11, 1619, (1878).

²⁾ l. c.

Ацетил-кверцетинъ не растворимъ въ водѣ, трудно растворяется въ холодномъ alcoholѣ и довольно легко въ горячемъ. Изъ послѣдняго при охлажденіи кристаллизуется въ иглахъ бѣлаго цвѣта, съ шелковистымъ блескомъ.

Плавится при 191—20° C., по Herzig'у при 189—191° и Liebermann'у и Hamburger'у при 196—8°. Кристаллизационной воды не содержитъ.

Анализъ:

I. 0.2434 grm. ацетил-кверцетина, высушеннаго въ эксиккаторѣ, дали 0.5236 grm. CO₂ и 0.0964 grm. H₂O.

II. 0.2424 grm. дали 0.5226 grm. CO₂ и 0.0924 grm. H₂O.

	Найдено:		Высчитано для	
	I	II	въ среднемъ	$C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$:
C	58.717%	58.799%	58.758%	58.577%
H	4.434%	4.264%	4.349%	3.935%

Найдено для ацетил-кверцетина изъ кверцитрина:

	Herzig'омъ:	Liebermann'омъ: ¹⁾
C	58.39, 58.77%	58.45, 58.86%
H	3.75, 3.84%	4.02, 3.91%

Для опредѣленія вступившихъ въ частицу кверцетина ацетильныхъ группъ примѣнялся непрямой способъ Liebermann'a ¹⁾. Одна часть высушеннаго въ эксиккаторѣ ацетил-кверцетина овлажнялась 3—4 каплями алкоголя, чтобы сдѣлать его болѣе легко смачивающимся, и обливалась 10 см. сѣрной кислоты (75 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и 32 ч. воды). Смѣсь нагрѣвалась сначала полчаса въ водяной банѣ, нагрѣтой почти до кипѣнія, затѣмъ разбавлялась восьми-кратнымъ количествомъ воды и нагрѣвалась еще три часа въ сильно кипящей водяной банѣ. На другой день выдѣлившійся кверцетинъ собирался на высушенномъ и взвѣшенномъ фильтрѣ, промывался тщательно водою, высушивался и взвѣшивался.

I. 0.3856 grm. ацетил-кверцетина дали 0.2262 grm. кверцетина, высушеннаго при 95—70° C.

II. 0.3052 grm. дали 0.1794 grm. кверцетина.

	Найдено		Высчитано для	Найдено
	I	II	$C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$	Liebermann'омъ
Кверцетина:	58.661%	58.781%	58.982%	58.62—58,87%.

¹⁾ L. c.

Чтобы убедиться въ томъ, что при ацетилованіи и расщепленіи ацетил-продукта кверцетинъ не претерпѣваетъ никакого измѣненія, онъ былъ перекристаллизованъ изъ разведеннаго спирта и анализированъ.

0.2800 grm. кверцетина изъ ацетил-кверцетина при высушиваніи при 95—70° С. потеряли 0.0286 grm. воды.

	Найдено	Прежнія опредѣленія въ среднемъ:
Воды:	10.214%	10.129%

Анализъ:

0.2514 grm. высушеннаго кверцетина дали 0.5478 grm. CO₂ и 0.0776 grm. H₂O.

	Найдено:	Прежніе анализы въ среднемъ:	Высчитано для C ₁₅ H ₁₀ O ₇ :
С	59.426%	59.422%	59.583%
Н	3.453%	3.603%	3.335%

Данный анализъ хорошо согласуется съ прежними опредѣленіями и съ теоретически вычисленными для кверцетина, C₁₅H₁₀O₇, что служить доказательствомъ достаточной чистоты изслѣдованнаго вещества, а также, что особенно важно, исключаетъ возможность существованія смѣси нѣсколькихъ веществъ.

Попытки опредѣлить уксусную кислоту прямымъ путемъ не дали удовлетворительныхъ результатовъ. Для этого расщепленіе ацетил-кверцетина производилось также по Liebermann'у, но съ обратнымъ холодильникомъ. Фильтратъ и промывныя воды подвергались перегонкѣ, подъ конецъ въ струѣ водяного пара. Въ собранномъ перегонѣ 1½—2 л, опредѣлялась уксусная кислота титрованіемъ 1/100 нормальнымъ растворомъ ѣдкаго калия съ фенол-фталеномъ.

I. 0.5982 grm. ацетил-кверцетина дали 0.3357 grm. уксусной кислоты.

II. 0.5704 grm. ацетил-кверцетина дали 0.2913 grm. уксусной кислоты.

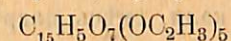
III. 0.5228 grm. ацетил-кверцетина дали 0.3059 grm. уксусной кислоты.

	Найдено	Высчитано для C ₁₅ H ₅ O ₇ (OC ₂ H ₃) ₅
	I II III	
Уксусной кислоты:	56.125% 51.067% 58.516%	58.607%

Слишкомъ низкія цифры объясняются образованіемъ небольшого количества уксуснаго эфира съ алкоголемъ, служившимъ для овлажненія ацетил-кверцетина, на что указывалъ также и запахъ. Избѣгнуть овлажненія алкоголемъ нельзя, такъ какъ ацетил-кверцетинъ очень трудно смачивается сѣрною кислотой, и тогда при расщепленіи получается очень нечистый кверцетинъ и въ большемъ количествѣ, 61.553%, уксусной же кислоты, какъ показываетъ третье опредѣленіе, получилось довольно близкое къ теоретическому количество.

Опредѣленія произведенныя Herzig'омъ, дали уксусной кислоты: 59.9 и 58.3%.

Данный анализъ и количественныя опредѣленія кверцетина и уксусной кислоты доказываютъ что и кверцетинъ изъ руты, подобно таковому изъ кверцитрина, образуетъ пента-ацетил-кверцетинъ:



Алкилированіе кверцетина.

Кверцетинъ, какъ показали изслѣдованія Herzig'a, даетъ бѣлый пента-ацетил-кверцетинъ и желтый тетра-алкил-кверцетинъ. Пятый гидроксилъ не алкилируется обычнымъ путемъ, но легко можетъ быть ацетилированъ, при чемъ образуется бѣлое соединеніе—ацетил-тетра-алкил-кверцетинъ. Въ виду этого характернаго свойства изученіе алкил-дериватовъ кверцетина изъ руты представляло особый интересъ для установленія тождества его съ кверцетиномъ изъ кверцитрина.

Этилированіе кверцетина іодистымъ этиломъ идетъ съ трудомъ, не гладко, при чемъ образуются бурые продукты и часто получается плохой выходъ ¹⁾. Наилучшіе результаты были получены Herzig'омъ ²⁾ (выходъ до 73%) при соблюденіи слѣдующихъ условий: 12 grm. кверцетина растворяются въ 300 ссм. абсолютнаго алкоголя, къ раствору прибавляютъ 8 grm. кали и соотвѣтствующее количество іодистаго этила, и нагреваютъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ 4—5 часовъ; затѣмъ, въ теченіе дальнѣйшихъ 4—5 часовъ, прибавляютъ еще два раза по 4 grm. кали и соотвѣтствующее ему количество іодистаго этила.

При соблюденіи этихъ условій производилось и мною этилированіе кверцетина изъ руты. Прибавленіе ѣдкаго кали къ горя-

¹⁾ Herzig. Wien. ak. Ber. 89, II, 349, (1884).

²⁾ Wien. ak. Ber. 97, II b, 513, (1888).

чему алкогольному раствору кверцетина превращает всю жидкость въ кашу въ слѣдствіе выдѣленія калиевой соли кверцетина, трудно растворимой въ алкоголь. Съ поверхности каша, окисляясь кислородомъ воздуха, дѣлается грязно-зеленой. При кипяченіи ея съ іодистымъ этиломъ получается темно-бурая жидкость. Второе прибавленіе ѣдкаго кали опять вызываетъ образованіе обильнаго канареечно-желтаго осадка, состоящаго главнымъ образомъ изъ калиевой соли три-этил-кверцетина, которая очень трудно растворяется въ алкоголь. При дальнѣйшемъ кипяченіи съ іодистымъ этиломъ большая часть осадка переходитъ въ растворъ и третье прибавленіе кали уже не вызываетъ образованія обильнаго осадка, потому что калиевая соль образовавшагося тетра-этил-кверцетина легче растворима въ горячемъ алкогольѣ.

Послѣ кипяченія въ общемъ 9—10 часовъ къ горячей жидкости прибавлялся ѣдкій кали, смѣсь нагревалась еще нѣкоторое время до его растворенія и оставлялась охладиться. Выдѣлившаяся при охлажденіи канареечно-желтая калиевая соль тетра-этил-кверцетина собиралась на пластинкѣ Витта, промывалась алкогольемъ, водою, водою съ соляной кислотой и перекристаллизовывалась изъ алкоголя. Полезно для очистки этил-кверцетина отъ іод-содержащихъ продуктовъ, не удаляемыхъ даже многократной перекристаллизацией, повторить еще разъ осажденіе его изъ алкоголя въ видѣ калиевой соли. Для этого осажденный уже разъ и промытый, какъ указано, этил-кверцетинъ растворяется въ крѣпкомъ алкогольѣ, къ раствору прибавляется порошокъ или крѣпкій спиртный растворъ ѣдкаго кали и смѣсь кипятится нѣкоторое время на водяной банѣ. При охлажденіи выдѣляется калиевая соль тетра-этил-кверцетина въ видѣ красивыхъ игольчатыхъ кристалловъ. Соль легко разлагается водою, давая почти чистый этил-кверцетинъ, который перекристаллизовывался еще изъ алкоголя.

Тетра-этил-кверцетинъ

растворяется довольно трудно въ холодномъ алкогольѣ и кристаллизуется изъ горячаго въ видѣ крупныхъ замѣчательно красивыхъ сферо-кристалловъ, состоящихъ изъ массы радіально расходящихся длинныхъ, свѣтло-желтыхъ иголь съ шелковистымъ блескомъ. Въ водѣ не растворимъ. Плавится при 121°C ., по Herzig'у при $120-2^{\circ}\text{C}$. Кристаллизационной воды не содержитъ.

Анализъ:

0.1712 grm. этил-кверцетина, высушеннаго при $95-7^{\circ}\text{C}$., дали 0.4178 grm. CO_2 и 0.0968 grm. H_2O .

Найдено: Высчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: Найдено Herzig'омъ:

С	66.558%	66.635%	66.41%
Н	6.325%	6.325%	6.22%

Изъ первыхъ маточныхъ щелоковъ послѣ кристаллизаціи тетра-этил-кверцетина выдѣлилось вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ его еще какое-то другое вещество. Многократнымъ отбираниемъ кристалловъ и перекристаллизацией ихъ было получено около 0.3 grm. прекрасно-образованныхъ розетокъ, состоящихъ изъ желтыхъ четырехъ угольныхъ призмочекъ, образующихъ нерѣдко крестики, и плавящихся при 116°C .

Анализъ:

0.1700 grm. вещества, высушеннаго при $95-7^{\circ}\text{C}$., дали 0.4098 grm. CO_2 и 0.0958 grm. H_2O .

Найдено: Высчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_4$:

С	65.743%	65.905%
Н	6.304%	6.010%

О природѣ вещества трудно вывести какое-нибудь заключеніе, укажу только, что вещества группы флавона, повидимому, склонны давать двуполимерную частицу¹⁾. Предполагая двуполимерную частицу три и тетра-этил-кверцетина, получимъ цифры довольно близкія къ найденнымъ.

Изъ бурыхъ маточныхъ щелоковъ послѣ осажденія тетра-этил-кверцетина въ видѣ калиевой соли былъ отогнанъ спиртъ, оставшаяся густая жидкость обрабатывалась водою, подкисленной соляною кислотой. При этомъ получилась пластическая смолистая масса. При медленномъ произвольномъ испареніи ея спиртнаго раствора до густоты жидкаго сиропа выдѣлялось почти бѣлое кристаллическое вещество, которое, перекристаллизованное нѣсколько разъ изъ алкоголя, дало матовые желтовато-бѣлые агрегаты мелкихъ кристалловъ въ видѣ скученныхъ шариковъ. Послѣ очищенія отбираниемъ и кристаллизацией температура плавленія понизилась до 110°C . Получено всего около 0.4 grm.

¹⁾ См. стр. 35.

Анализъ:

0.1794 grm. вещества, высушеннаго при 95—7° С., дали 0.4224 grm. CO₂ и 0.0986 grm. H₂O.

Найдено:

С	64.214%
Н	6.148%

Какъ и въ предыдущемъ случаѣ о природѣ вещества не возможно вывести какого-нибудь заключенія. Возможные въ данныхъ условіяхъ продукты расщепленія этил-кверцетина исключаются въ виду большого несогласія ихъ въ элементарномъ составѣ. Ничтожное количество полученныхъ веществъ не давало возможности произвести ихъ полное изслѣдованіе.

Выше было указано, что вначалѣ при этилированіи образуется три-этил-кверцетинъ, осаждающійся въ видѣ калиевой соли при прибавленіи къ раствору ѣдкаго кали и переходящій при продолженіи реакціи этилированія въ тетра-этил-кверцетинъ. Подтвержденіемъ этому служитъ слѣдующій опытъ: 2 grm. кверцетина кипятились съ соответствующимъ количествомъ кали и іодистаго этила 3 часа, затѣмъ послѣ прибавленія еще половиннаго ихъ количества кипяченіе продолжалось 2 часа. Въ общемъ смѣсь кипятилась, вмѣсто 10, только 5 часовъ. При этомъ получился этил-кверцетинъ, не отличающійся по внѣшнему виду отъ тетра-этил-кверцетина.

Его анализъ:

0.1850 grm. этил-кверцетина, высушеннаго при 95—7° С., дали 0.4464 grm. CO₂ и 0.1024 grm. H₂O.

Найдено: Вычислено для C₁₅H₇O₇(C₂H₅)₃:

С	65.808%	65.256%
Н	6.192%	5.740%

показалъ, что вещество представляло смѣсь три-этил-кверцетина съ тетра-этил-кверцетиномъ, который и былъ изъ нея полученъ при новомъ этилированіи.

Этилированіе три-этил-кверцетина совершается довольно чисто, безъ образованія бурныхъ продуктовъ, но при этомъ получается небольшое количество безцвѣтнаго кристаллическаго вещества, ближе еще не изслѣдованнаго.

Три-этил-кверцетинъ

въ чистомъ видѣ былъ приготовленъ трехчасовымъ кипяченіемъ съ кали и іодистымъ этиломъ алкогольнаго раствора смѣси ди и три-этил-кверцетина, полученной мною при омыленіи по Liebermann'у ацетил-тетра-этил-кверцетина (см. дальше). Изъ жидкости онъ осаждался въ видѣ калиевой соли, которая разлагалась водой и соляной кислотой, и перекристаллизовывался изъ алкоголя. Три-этил-кверцетинъ вполне сходенъ по внѣшнему виду и по свойствамъ съ тетра-этил-кверцетиномъ, только его игольчатые кристаллы свѣтло-желтаго цвѣта, съ шелковистымъ блескомъ, достигаютъ большей длины. При медленномъ охлажденіи его алкогольныхъ растворовъ иногда образуется одинъ сростокъ длинныхъ иголь, расходящихся радіально отъ центра, который и заполняетъ все дно колбочки въ 100 см. Плавится на два градуса выше тетра-этил-кверцетина, при 123—4° С.

Анализъ:

0.1580 grm. три-этил-кверцетина, высушеннаго при 95—7° С., дали 0.3778 grm. CO₂ и 0.0846 grm. H₂O.

Найдено: Вычислено для C₁₅H₇O₇(C₂H₅)₃:

С	65.213%	65.256%
Н	5.990%	5.740%

При добавленіи къ горячему алкогольному раствору три-этил-кверцетина алкогольнаго же раствора ѣдкаго кали тотчасъ же выдѣляется его калиевая соль въ видѣ ярко-желтыхъ иголь. При охлажденіи вся жидкость застываетъ въ кристаллическую массу—выдѣленіе соли почти полное. Отсоединенные на пластинкѣ Витта и промытые небольшимъ количествомъ алкоголя кристаллы высушивались въ эксиккаторѣ надъ хлористымъ кальціемъ и затѣмъ при 95—7° С.

Анализъ:

0.4562 grm. калиевой соли дали 0.3804 grm. три-этил-кверцетина.

Найдено

Вычислено для C₁₅H₅O₇(C₂H₅)₃K₂

Три-этил-кверцетина: 83.384%

83.506%

Для анализа соль расщеплялась подкисленной водой, выдѣлившейся три-этил-кверцетинъ собирался на взвѣшенный фильтр, послѣ тщательнаго промыванія высушивался и взвѣшивался. Най-

денное количество три-этил-кверцетина хорошо согласуется съ вычисленнымъ для двукаліевой соли.

Ацетил-тетра-этил-кверцетинъ.

Тетра-этил-кверцетинъ легко ацетируется по способу Liebermann'a уксуснымъ ангидридомъ въ присутствіи уксусно-натріевой соли ¹⁾. Равныя части тетра-этил-кверцетина и безводной уксусно-натріевой соли и 10 частей уксуснаго ангидрида нагревались въ теченіе часа до слабого кипѣнія въ колбочкѣ съ длинною трубкою вмѣсто обратнаго холодильника. Бѣльшее количество уксуснаго ангидрида, чѣмъ по Liebermann'у, необходимо брать потому, что образующійся ацетил-продуктъ трудно въ немъ растворимъ, и выкристаллизовывается при образованіи. Скоро, при маломъ количествѣ уксуснаго ангидрида, вся жидкость превращается въ кристаллическую массу, кипящую очень сильными толчками. Уксусно-натріевой соли можно брать меньше равной части, такъ какъ она при нагреваніи вся не растворяется. При охлажденіи продуктъ реакціи застываетъ въ бѣлую кристаллическую массу, которая обрабатывалась водою и перекристаллизовывалась изъ алкоголя.

Ацетил-тетра-этил-кверцетинъ легче растворимъ въ крѣпкомъ алкогольѣ, чѣмъ ацетил-кверцетинъ, и кристаллизуется изъ горячаго въ игольчатыхъ кристаллахъ съ шелковистымъ блескомъ, по формѣ и группировкѣ, въ сферы изъ радіально расходящихся отъ центра иголь, очень сходныхъ съ кристаллами тетра-этил-кверцетина, но только чисто-бѣлаго цвѣта. Изъ 75—80% алкоголя кристаллизуется въ мелкихъ снѣжно-бѣлыхъ иглахъ. Его алкогольные растворы безцвѣтны и имѣютъ слабую голубую флуоресценцію, болѣе сильную—растворы въ слабомъ спиртѣ. Плавится при 152—3° C., по Herzig'у при 151—2° C.

Анализъ:

0.1408 grm. ацетил-этил-кверцетина, высушеннаго при 95—7° C., дали 0.3396 grm. CO₂ и 0.0788 grm. H₂O.

	Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₈ O ₇ (C ₂ H ₅) ₄ (OC ₂ H ₃):	Найдено Herzig'омъ въ среднемъ:
C	65.781%	65.760%	65.60%
H	6.261%	6.184%	6.14%

¹⁾ Herzig. Wieu. ak. Ber. 89, II, 361, (1884); 97, II b, 514, (1888).

Для опредѣленія числа ацетильныхъ группъ вещество омылялось сѣрною кислотой по способу Liebermann'a.

0.2216 grm. высушеннаго при 95—7° C., ацетил-тетра-этил-кверцетина дали 0.2014 grm. тетра-этил-кверцетина.

	Высчитано для	Найдено
	Найдено C ₁₅ H ₈ O ₇ (C ₂ H ₅) ₄ (OC ₂ H ₃) Herzig'омъ	
Тетра-этил-кверцетина:	90.884%	90.791% 90.65%

Расщепленіе необходимо вести болѣе осторожно, на слабо кипящей водяной банѣ. Въ противномъ случаѣ оно идетъ не гладко: этил-кверцетинъ сплавляется въ шарики, и его получается болѣе теоретическаго количества. Кромѣ того, какъ показали анализы перекристаллизованнаго изъ алкоголя этил-кверцетина, полученнаго при первыхъ неудачныхъ опытахъ расщепленія, при сильномъ и продолжительномъ нагреваніи съ сѣрною кислотой происходитъ отщепленіе не только ацетильной, но также частью и этильныхъ группъ.

Анализъ этил-кверцетина, полученнаго при расщепленіи ацетил-тетра-этил-кверцетина.

I. 0.1154 grm. этил-кверцетина, высушеннаго при 95—7° C., дали 0.2688 grm. CO₂ и 0.0602 grm. H₂O.

II. 0.1680 grm. дали 0.3950 grm. CO₂ и 0.0862 grm. H₂O.

	Найдено:		Высчитано для	
	I	II	$C_{15}H_8O_7(C_2H_5)_2$:	$C_{15}H_8O_7(C_2H_5)_3$:
C	63.526%	64.124%	63.662%	65.256%
H	5.835%	5.740%	5.064%	5.740%

Эти анализы показываютъ, что въ первомъ случаѣ при расщепленіи ацетил-тетра-этил-кверцетина получился ди-этил-кверцетинъ, во второмъ же смѣсь ди-и три-этил-кверцетина.

Сравнивая результаты изслѣдованія алкил-кверцетинновъ изъ рутина съ таковыми Herzig'a для кверцетина изъ кверцитрина и теоретическими данными, мы находимъ и здѣсь полное ихъ согласіе во всѣхъ отношеніяхъ. Также и кверцетинъ изъ рутина даетъ желтый тетра-этил-кверцетинъ, способный еще ацетилироваться съ образованіемъ бѣлаго ацетил-тетра-этил-кверцетина. Что же касается реакціи этилированія и образованія три-этил-кверцетина,

не описанного Herzig'омъ, то, по моимъ наблюденіямъ, она протекаетъ и съ кверцетиномъ изъ кверцитрина совершенно одинаково и съ образованіемъ въ первой стадіи три-этил-кверцетина.

Три-метил-кверцетинъ.

Въ виду трудной алкилируемости кверцетина галоидными алкилами было очень интересно испытать его отношеніе къ ди-метил-сульфату.

Ди-метил-сульфатъ, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$, былъ предложенъ въ 1900 году Ulmann'омъ и Wenner'омъ¹⁾, какъ превосходное метилирующее средство. Вскорѣ онъ былъ испытанъ для метилированія родственнаго кверцетину эвксантона Graebe и Aders'омъ²⁾, получившими хорошіе результаты и нашедшими его выдающимся метилирующимъ средствомъ.

Для метилированія кверцетина, послѣ нѣсколькихъ предварительныхъ опытовъ, былъ выработанъ слѣдующій способъ. 4 grm. кверцетина растворялись при нагреваніи въ 200 ccm. метилового алкоголя, къ полустыгшему раствору прибавлялись 8 grm. ди-метил-сульфата и, затѣмъ, мало-по-малу растворъ 3.6 grm. ѣдкаго кали въ 4 ccm. воды. Когда побурѣвшая жидкость почти приняла первоначальный свой цвѣтъ, прибавлялась вторая такая же порція ди-метил-сульфата и ѣдкаго кали, и красно-бурая жидкость оставалась до слѣдующаго дня. При стояніи она сдѣлалась свѣтло-желтой и изъ нея выдѣлился кристаллическій осадокъ, состоящій изъ три-метил-кверцетина и метил-сѣрно-калиевой соли, которая удалялась промываніемъ осадка водой.

Изъ жидкости же отгонялся алкоголь до небольшого объема, и остатокъ въ колбѣ обрабатывался водою. Выдѣлившаяся при этомъ масса растворялась въ горячемъ метиловомъ спиртѣ, при охлажденіи ея раствора выдѣлился опять три-метил-кверцетинъ. Изъ маточнаго щелока при сгущеніи его до небольшого объема, кромѣ небольшого количества три-метил-кверцетина, выдѣлилось еще вещество, болѣе легко растворимое въ алкоголь и плавящееся при 200° C.

При многократной перекристаллизациі этого вещества изъ алкоголя было получено два тѣла. Одно плавится при 240° C. и кристаллизуется въ мелкихъ блѣдно-желтыхъ кристаллахъ, даю-

¹⁾ Ber. 33, II, 2476.

²⁾ Ann. 318, 365.

щихъ при медленномъ охлажденіи растворовъ крупныя кристаллическія сrostки, и другое—желтыя матовыя иглы, плавящіяся при 175° C. Въ виду небольшого количества и трудности ихъ раздѣленія, полученные вещества не были ближе изслѣдованы. Можно предположить, на основаніи болѣе высокой температуры плавленія, что въ данномъ случаѣ получились менѣе метилированные кверцетины.

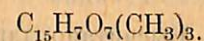
Три-метил-кверцетинъ отличается очень малою растворимостью въ метиловомъ и этиловомъ алкоголяхъ и кристаллизуется изъ нихъ въ видѣ блестящихъ, свѣтло-желтыхъ иглъ. Въ алко-гольномъ растворѣ даетъ съ ѣдкимъ кали студенистую, ярко-желтую калиевую соль, легко разлагающуюся водою. Плавится при 154° C.

Анализъ:

0.1828 grm. три-метил-кверцетина, высушеннаго при 95—70° C., дали 0.4204 grm. CO_2 и 0.0780 grm. H_2O .

	Найдено:	Высчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_7(\text{CH}_3)_3$:
C	62.720%	62.768%
H	4.773%	4.685%

Данныя анализа хорошо согласуются съ теоретическими для три-метил-кверцетина:



Пента-метил-кверцетинъ.

При добавленіи къ горячему спиртному раствору три-метил-кверцетина спиртнаго раствора ѣдкаго кали образуется его калиевая соль. Жидкость дѣлается ярко-желтой и застываетъ при охлажденіи въ студень. Отсосанная на пластинкѣ Витта и промытая небольшимъ количествомъ алкоголя соль высушивалась на пористой тарелкѣ въ вакуумъ-экссиккаторѣ надъ хлористымъ кальціемъ.

Эта сухая соль примѣнялась для дальнѣйшаго метилированія три-метил-кверцетина. Для этого она тщательно растиралась въ чашечкѣ съ небольшимъ избыткомъ, противъ теоретическаго количества, ди-метил-сульфата¹⁾. Реакція наступаетъ довольно скоро,

¹⁾ При этомъ должно особенно беречь глаза, такъ какъ пары ди-метил-сульфата дѣйствуютъ сильно прижигающе. Онъ разлагается влагой съ образованіемъ свободной сѣрной кислоты. Вдыханіе его также очень вредно.

что замѣтно по исчезновенію желтаго цвѣта соли. На другой день бѣловатая масса обрабатывалась водой при подогреваніи на водяной банѣ, при чемъ выдѣлилось бѣлое рыхлое вещество, которое было перекристаллизовано нѣсколько разъ изъ метиловаго алкоголя.

Полученный такимъ образомъ высшій продуктъ метилированія кверцетина, пента-метил-кверцетинъ, кристаллизуется въ видѣ зернышекъ, совершенно бѣлаго цвѣта и состоящихъ подъ микроскопомъ изъ мелкихъ безцвѣтныхъ призмочекъ. Соляная кислота, уд. 1.19, окрашиваетъ его алкогольный растворъ, а также и въ ледяной уксусной кислотѣ, ярко-желтымъ цвѣтомъ, сѣрная—растворъ въ ледяной уксусной кислотѣ тоже ярко-желтымъ цвѣтомъ, всѣ желтые растворы съ слабой зеленой флуоресценціей; диметил-сульфатъ растворяетъ его при нагреваніи ярко-желтымъ цвѣтомъ съ зеленой флуоресценціей. Ёдкое кали со спиртнымъ растворомъ даетъ почти безцвѣтную жидкость, соли же не даетъ; водный растворъ ёдкаго калия не растворяетъ даже при нагреваніи до кипѣнія.

Плавится при 148° С.

При нагреваніи до 105° С. теряетъ одну частицу кристаллизационной воды.

0.1784 grm. пента-метил-кверцетина при 105° С. потеряли 0.0082 grm. воды.

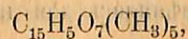
	Найдено	Высчитано для $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5 + H_2O$
Воды:	4.596%	4.617%.

Анализъ:

0.1978 grm. пента-метил-кверцетина, высушеннаго при 105° С., дали 0.4668 grm. CO_2 и 0.0952 grm. H_2O .

	Найдено:	Высчитано для $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5$
С	64.362%	64.490%
Н	5.384%	5.415%

Анализъ доказываетъ, что это соединеніе дѣйствительно пента-метил-кверцетинъ:



соотвѣтствующій извѣстному и раньше пента-ацетил-кверцетину.

Расщепленіе кверцетина.

Со времени Hlasiwetz'a однимъ изъ главныхъ признаковъ кверцетина служить образованіе подъ вліяніемъ щелочей фло-

ролюцина и протокатеховой кислоты. Тѣ же самые продукты получаютъ и при расщепленіи кверцетина изъ рутина.

1 grm. кверцетина изъ рутина растворялся въ 33% ёдкомъ кали, жидкость выпаривалась до плавленія въ никкелевой чашкѣ при постоянномъ помѣшиваніи и при температурѣ, не превышающей 270° С. Получается свѣтло-шоколадная масса, растворимая въ водѣ и не дающая при подкисленіи ея раствора соляною кислотой никакого осадка. Она была растворена въ не очень крѣпкой соляной кислотѣ. Кислая жидкость извлекалась эфиромъ, эфиръ отгонялся, остатокъ обрабатывался растворомъ соды, и растворъ опять извлекался эфиромъ. При испареніи эфира получились слѣды какого-то вещества съ фенольнымъ запахомъ.

Растворъ въ содѣ подкислялся соляною кислотой и опять извлекался эфиромъ. По отгонкѣ эфира получились кристаллы протокатеховой кислоты—характерное сине-зеленое окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ, переходящее отъ прибавленія соды въ синее, фіолетовое и, наконецъ, въ красное.

Водная жидкость послѣ извлеченія эфиромъ была выпарена досуха и остатокъ обработанъ эфиромъ. При испареніи эфирнаго извлеченія получились кристаллы щавелевой кислоты.

Второй и третій опыты производились окисленіемъ на холоду въ щелочномъ растворѣ и кипяченіемъ съ алкогольнымъ растворомъ ёдкаго кали, избѣгая высокой температуры, при которой окисляется и флороглюцинъ.

Окисленіе на холоду кислородомъ воздуха производилось по Herzig'у ¹⁾. 1 grm. кверцетина растворялся въ 100 ссм. 2% раствора ёдкаго кали, и растворъ оставялся на 24 часа въ большой конической колбѣ при частомъ встряхиваніи съ воздухомъ. Жидкость, сдѣлавшаяся темной, красно-бурой, слабо подкислялась уксусной кислотой и осаждалась свинцовымъ сахаромъ. Фильтратъ и взмученный въ водѣ осадокъ обрабатывались для удаленія свинца сѣрнистымъ водородомъ.

Жидкость, полученная при разложеніи осадка, давала съ хлорнымъ желѣзомъ реакціи на протокатеховую кислоту.

Фильтратъ, освобожденный отъ свинца, снова осаждался для удаленія бурыхъ продуктовъ уксусно-кислымъ свинцомъ, подкислялся соляною кислотой и извлекался, послѣ отдѣленія хлористаго свинца, эфиромъ. Эфирное извлеченіе давало при испареніи кри-

¹⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1030, 1029, (1885).

сталлы флороглюцина, узанные по реакціи съ сосновою лучинкой и съ ванилиномъ.

При расщепленіи кверцетина кипяченіемъ съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, по Herzig'y¹⁾, были получены тѣ же продукты распада: флороглюцинъ и протокатеховая кислота.

Въ обоихъ случаяхъ расщепленіе протекаетъ не гладко и сопровождается образованіемъ значительнаго количества бурыхъ продуктовъ, сильно затрудняющихъ очистку протокатеховой кислоты и флороглюцина.

IV. Сахаръ рутина.

Послѣ расщепленія гликозида рутина минеральными кислотами выкристаллизовывается кверцетинъ, полученная же при этомъ жидкость содержитъ сахаръ, сильно редуцирующій Фелингову жидкость.

Для полученія и изученія этого сахара рутинъ расщеплялся кипяченіемъ съ 1% сѣрной кислотой въ теченіе часа, при позднѣйшихъ опытахъ въ теченіе $\frac{1}{2}$ часа. Отфильтрованная отъ кверцетина жидкость освобождалась отъ сѣрной кислоты свѣже-осажденнымъ углекислымъ баріемъ и сгущалась выпариваніемъ на водяной банѣ до небольшого объема, отфильтровывалась отъ выдѣлившихся снова углекислой и сѣрнокислой солей барія, и выпаривалась до густоты жидкаго сиропа. Въ желтоватый сиропъ, простоявшій уже нѣсколько дней безъ образованія какихъ-либо кристалловъ, былъ вброшенъ кристалликъ рамнозы, полученной изъ кверцитрина. Часа черезъ 2, 3 изъ сиропа начала обильно выдѣляться

Рамноза

въ видѣ прекрасныхъ, болѣе или менѣе крупныхъ кристалловъ. Черезъ нѣсколько дней, когда количество ихъ перестало увеличиваться, они были отдѣлены отъ сиропа отсасываніемъ на пластинкѣ Витта и смываніемъ небольшимъ количествомъ 75% алкоголя. Спиртнйй растворъ сиропа послѣ сгущенія на водяной банѣ оставался снова при тѣхъ же условіяхъ, вбрасывая кристалликъ рамнозы, для кристаллизаціи. Эта операція повторялась нѣсколько разъ. Собранные кристаллы перекристаллизовывались изъ воды, изъ крѣпкаго алкоголя и опять изъ воды до тѣхъ поръ, пока при ихъ раствореніи болѣе не образовывалось ни малѣйшей мути сѣрнокислаго барія.

Рамноза кристаллизуется въ красивыхъ, безцвѣтныхъ, блестящихъ кристаллахъ, достигающихъ иногда значительной величины.

¹⁾ L. c.

Она пріятнаго, чисто-сладкаго вкуса, очень легко растворяется въ водѣ и въ горячемъ алкоголѣ. Плавится при 92—3° С., по Liebermann'у и Hörmann'у ¹⁾ также при 92—3° С.

Анализъ:

0.2354 grm. высушенной въ эксиккаторѣ рамнозы дали 0.3404 grm. CO₂ и 0.1626 grm. H₂O.

Найдено: Высчитано для C₆H₁₂O₅ + H₂O:

C	39.437%	39.536%
H	7.727%	7.746%

Съ уксуно-кислымъ фенил-гидразиномъ рамноза изъ рутина даетъ осазонъ, плавящійся при 181° С. По Fischer'у и Tafel'ю ²⁾ осазонъ рамнозы плавится при 180° С.

Рамноза изъ рутина вращаетъ плоскость поляризаціи вправо и имѣетъ слабо выраженную мультиротацию.

Наблюденія производились въ полутьневомъ аппаратѣ Лорана, при температурѣ въ 20° С., въ трубкѣ, длиною въ одинъ дециметръ. Во все время наблюденія трубка оставалась въ томъ же темномъ помѣщеніи. При опредѣленіяхъ бралось среднее изъ двѣнадцати отсчитываній.

При стояніи раствора вращающая способность сначала усиливается, затѣмъ снова уменьшается.

Для раствора (0.8998 grm. гидрата рамнозы въ 10.6948 grm. воды), содержащаго 7.760% гидрата рамнозы и имѣющаго удѣльный вѣсъ d₄²⁰ = 1.0213, было найдено:

Время послѣ растворенія.	α	$[\alpha]_D^{20}$
30 мин.	+0.600°	+7.571°
14 час.	+0.667°	+8.416°
24 »	+0.667°	+8.416°
48 »	+0.719°	+9.272°
3 день	+0.711°	+8.977°
5 »	+0.671°	+8.486°
6 »	+0.667°	+8.416°

Удѣльное вращеніе высчитывалось по формулѣ:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d},$$

¹⁾ Ann. 196, 326, (1879).

²⁾ Ber. 20, 1091, (1887).

въ которой:

α —наблюдаемый уголъ вращенія въ градусахъ,

l—длина столба жидкости въ дециметрахъ,

p—количество рамнозы въ 100 grm. раствора,

d—удѣльный вѣсъ раствора, отнесенный къ водѣ при 4° С.

Schnell'емъ и Tollens'омъ ¹⁾ найдено черезъ 30 минутъ послѣ растворенія удѣльное вращеніе +7.44°; черезъ 1 часъ и 6 мин. оно достигаетъ постоянной величины, равной для гидрата рамнозы, C₆H₁₂O₅ + H₂O, +8.5°, а для безводной высчитано +9.43°.

Мною найдено, принимая за постоянное удѣльное вращеніе второе и третье опредѣленія, для гидрата рамнозы изъ рутина +8.416° и для безводной +9.403°.

Подобное же явленіе повышенія и затѣмъ пониженія вращающей способности было наблюдаемо и Wachs'омъ ²⁾ у рамнозы изъ кверцитрина. На второй день имъ было найдено при 17° С. удѣльное вращеніе +8.83°. Если принять во вниманіе указаніе Schnell'я и Tollens'a, что вращеніе рамнозы съ повышеніемъ температуры на 1° уменьшается на 0.035°, то удѣльное вращеніе, найденное имъ, при 20° С. будетъ +8.725°, величина, довольно близкая къ найденной мною и Schn. и Toll.

При кипяченіи рутина съ 12% соляною кислотою въ дестиллятѣ получается метил-фуроль, дающій съ флороглюциномъ бурокрасный осадокъ, подобно тому, какъ и другія вещества содержащія метил-пентозы ³⁾. На этой реакціи основанъ способъ количественнаго опредѣленія метил-пентозъ, выработанный Votoček'омъ. Но такъ какъ мнѣ былъ извѣстенъ только рефератъ его работы ⁴⁾, въ которомъ къ тому же не былъ указанъ факторъ, служащій для вычисленія рамнозы, то для меня возникла необходимость самому выработать методъ и установить количество получающагося флороглюцида.

Для этого было произведено три опредѣленія съ рамнозою, высушенною въ эксиккаторѣ, въ условіяхъ опыта, сходныхъ съ выработанными Tollens'омъ и Krüger'омъ для опредѣленія пентозъ ⁵⁾.

¹⁾ Ann. 271, 61, (1892).

²⁾ Diss. стр. 26.

³⁾ Widtsoe и Tollens. Ber. 33, I, 143, (1900).

⁴⁾ Chem. C. 1899 г., I, 642.

⁵⁾ С. Франкфуртъ. Методы химическаго изслѣдованія веществъ растительнаго происхожденія стр. 41, Москва, 1896 г.

0.3 grm. гидрата рамнозы кипятятся со 100 ссм. 12½% соляной кислоты въ колбѣ емкостью въ 250—300 ссм., дестиллять собирался въ измѣрительный цилиндръ. Послѣ отгонки 30 ссм. въ колбу прибавлялись черезъ воронку съ краномъ новые 30 ссм. кислоты. Для избѣжанія толчковъ при кипѣніи въ колбу вбрасывались нѣсколько кусочковъ пористой тарелки и нагреваніе велось на воздушной банѣ Junghahn'a, закрывая нагревающейся горѣлкой желѣзный дискъ асбестовымъ кружкомъ. При этихъ условіяхъ колба согрѣвается горячимъ воздухомъ, циркулирующимъ снизу вверхъ, и жидкость, нагревая со всѣхъ сторонъ одинаково, кипитъ ровно, безъ толчковъ.

Дестилляція велась до 400 ссм. около 5 часовъ. Дестиллять сливается въ колбу, отмѣривается еще 100 ссм. соляной кислоты служащей для споласкиванія цилиндра и растворенія прибавляемаго къ дестилляту флороглюцина, котораго берется отъ 2—3 дециграммовъ на это количество рамнозы. Послѣ прибавленія флороглюцина жидкость оставалась на 24 часа.

Выдѣлившійся буро-красный осадокъ собирался на взвѣшенный фильтръ, промывался 100 ссм. воды, высушивался при 95—70° С. и взвѣшивался. Всѣ взятой рамнозы, дѣленный на всѣ полученнаго флороглюцида, даетъ факторъ.

I.	0.3028 grm.	гидрата рамнозы дали	0.1464 grm.	флороглюцида.
II.	0.3072	»	»	0.1656
III.	0.3188	»	»	0.1732

$$\text{Факторъ} = \frac{\text{рамноза}}{\text{флороглюцидъ}}$$

I	II	III	Въ среднемъ
2.0826	1.8551	1.8406	1.9294

Высчитываніе рамнозы, $C_6H_{14}O_6$, въ процентахъ изъ найденнаго количества флороглюцида производится по формулѣ:

$$X = 100 \frac{F \cdot Ph}{S}$$

или по уравненію:

$$\text{Log. } X = \text{Log. } Ph + 2.28535 + (1 - \text{Log. } S),$$

въ которыхъ:

F—означаетъ факторъ=1.9294, его Log.—0.28535.

Ph—количество полученнаго флороглюцида.

S—количество взятой рамнозы.

Для опредѣленія количества рамнозы въ рутинѣ отвѣшивалось его около грамма, содержащаго по предположенію не болѣе 0.3 grm. рамнозы:

I. 0.9826 grm. высушеннаго при 110° С. рутина дали 0.1016 grm. флороглюцида.

II. 1.0586 grm.—0.1210 grm. флороглюцида.

III. 0.9422 grm.—0.1122 grm. »

IV. 0.9426 grm.—0.1236 grm. »

	Найдено				Высчитано для
	I	II	III	IV	$C_{27}H_{30}O_{16}$
Гидрата рамнозы:	19.946%	22.05%	22.972%	25.295%	29.843%

Данныя опредѣленія весьма плохо согласуются съ теоретическимъ числомъ, но подобныя приблизительныя опредѣленія количества рамнозы оказываютъ при изслѣдованіи гликозидовъ важную услугу, показывая, какъ въ данномъ случаѣ, что частица рутина содержитъ не болѣе одной частицы рамнозы.

При изслѣдованіи робинина мною были получены числа, довольно хорошо согласующіяся между собою и съ вычисленными (найдено: 48,793 и 49,266%; высчитано: 49.197%). Во всякомъ случаѣ этотъ способъ ни коимъ образомъ не можетъ считаться точнымъ, равно какъ и способъ опредѣленія количества пентозъ, такъ какъ выходъ метил-фура и количество осаждающагося флороглюцида можетъ измѣняться отъ трудно уловимыхъ условій. Болѣе или менѣе согласныя данныя получаются только при строгомъ соблюденіи условій опыта, въ особенности большое значеніе имѣетъ скорость дестилляціи.

Послѣ выдѣленія рамнозы остается еще значительная часть сиропа, который больше не кристаллизуется. При раствореніи его въ крѣпкомъ, кипящемъ алкоголѣ остается не растворимая въ немъ буровато-желтая камедь-образная масса противнаго вкуса. Прибавленіе къ ея водному раствору сѣрной кислоты вызывало обильный осадокъ сѣрно-кислаго барія. Попытки удалить барій пропусканіемъ въ нагрѣтый растворъ угольной кислоты были безуспѣшны, такъ какъ въ теченіе двухъ часовъ не образовалось никакого осадка. Сѣрная кислота выдѣляетъ барій, но при удаленіи ея избытка углекислымъ баріемъ опять получается первоначальный продуктъ содержащій большое количество барія.

Такое прочное соединеніе барія съ сахаромъ подало поводъ подозрѣвать присутствіе сахар-сѣрныхъ кислотъ, что и подтвердилось реакціями. Камеде-образный остатокъ даетъ при окисленіи азотной кислотой сѣрноокислый барій, при нагреваніи его съ нѣсколькими каплями разведенной соляной кислоты на водяной банѣ образуется уголь, вслѣдствіе обугливанія сахара выделяющеюся сѣрною кислотой; полученный при осторожномъ накаливаніи въ тиглѣ уголь даетъ на блестящей серебряной пластинкѣ при смачиваніи соляной кислотой темное пятно. Эти реакціи доказываютъ присутствіе въ камеде-образномъ осадкѣ барія и сѣрной кислоты. Единственно возможное въ данныхъ условіяхъ соединеніе ихъ, растворимое легко въ водѣ, будетъ только баріевая соль сахар-сѣрныхъ кислотъ. Она остается въ небольшомъ количествѣ и въ кристаллахъ рамнозы и удаляется только многократною перекристаллизаціею ея изъ воды и алкоголя.

Въ литературѣ также находятся указанія на то, что сиропы, полученные послѣ расщепленія гликозидовъ сѣрною кислотой, содержатъ вещество, не растворимое въ алкоголь, но безъ указанія на его природу. Такъ, Wachs указываетъ, что при очищеніи рамнозы изъ кверцитрина раствореніемъ въ алкогольъ выделяется желатинозная масса, превращающаяся въ порошокъ при высушиваніи; Liebermann и Höglmann ¹⁾ получили его при очищеніи алкоголя сахара изъ ксанторамнина и описали въ видѣ бѣловатыхъ слипающихся хлопьевъ, не растворимыхъ въ алкоголь. По ихъ мнѣнію это вещество сильно препятствуетъ кристаллизаціи сахара.

Образованіе этихъ сахар-сѣрныхъ кислотъ происходитъ въ зависимости отъ условій не всегда въ одинаковыхъ количествахъ. Наибольшее количество ихъ оказалось въ сиропѣ, полученномъ при медленномъ расщепленіи рутинна нагреваніемъ въ теченіе трехъ часовъ съ сѣрною кислотой на паровомъ аппаратѣ, при расщепленіи же кипяченіемъ въ выше приведенныхъ условіяхъ ихъ образуется меньше.

Въ способности давать съ сахарами эфирокислоты заключается важный недостатокъ сѣрной кислоты въ примѣненіи ея для расщепленія гликозидовъ, такъ какъ камеде-образная консистенція ихъ баріевыхъ солей дѣйствительно сильно затрудняетъ кристаллизацію сахаровъ, не говоря уже о потери части ихъ. Болѣе удобна въ этомъ отношеніи одноосновная соляная кислота, но выдѣленіе ея, къ сожалѣнію, сопряжено со значительными затрудненіями.

¹⁾ Ann. 199, 324, (1879).

Повидимому, сѣрная кислота остается не безъ вліянія и на кверцетинъ. Алкогольный растворъ сиропа послѣ отгонки алкоголя и раствореніи его въ небольшомъ количествѣ воды имѣлъ ясно выраженную зеленую флуоресценцію. Ее имѣли всѣ сиропы, полученные расщепленіемъ рутинна сѣрною кислотой. Здѣсь должно предполагать образованіе какого-нибудь соединенія кверцетина съ сѣрною кислотой, вѣроятно сульфокислоты, такъ какъ онъ при раствореніи въ крѣпкой сѣрной кислотѣ даетъ также флуоресцирующие растворы. Кромѣ того сиропы, полученные расщепленіемъ соляной кислотой, флуоресценціи не имѣли. Въ связи съ образованіемъ этого соединенія находится и то, что кверцетинъ, несмотря на свою нерастворимость въ водѣ, остается въ нѣкоторомъ количествѣ въ растворѣ. Присутствіе его въ сиропахъ доказывается помимо ихъ цвѣта и тѣмъ, что при окисленіи ихъ азотною кислотой образуется небольшое количество нитро-соединенія, сходнаго съ пикриновой кислотой.

Подобное же наблюденіе сообщаетъ и Mandelin ¹⁾ при изслѣдованіи сиропа, полученнаго при расщепленіи сѣрною кислотой віола-кверцитрина. Онъ считалъ, что флуоресценція сиропа зависитъ отъ особаго новаго вещества. При извлеченіи сиропа хлороформомъ онъ получилъ ничтожное количество вещества, растворимаго въ водѣ и дающаго при прибавленіи къ раствору щелочи голубоватую флуоресценцію. Это наблюденіе было подтверждено и Wachs'омъ, считавшимъ флуоресцирующее вещество болѣе правильно загрязненіемъ.

Глюкоза.

Очищенный повторнымъ раствореніемъ въ алкоголь сиропъ рутинна далъ при очень продолжительномъ стояніи еще немного кристалловъ рамнозы. Въ виду того, что больше никакихъ кристалловъ не образовывалось, онъ былъ подвергнутъ изслѣдованію.

Водный растворъ не кристаллизующагося сиропа легко бродитъ съ обыкновенными дрожжами. Опытъ былъ произведенъ одновременно въ трехъ колбочкахъ для броженія. Изъ нихъ двѣ, контрольные, наполнялись—одна водою, другая растворомъ глюкозы; третья же содержала растворъ испытуемаго сиропа. Обильное выдѣленіе угольной кислоты наблюдалось въ двухъ послѣднихъ, въ первой же, содержащей воду, не было никакого броженія.

По Zw. и Dr. сиропъ рутинна съ дрожжами не бродитъ.

¹⁾ Pharm. Zeitsch. f. Russland 1883 г., 329.

Способность сиропа къ броженію, которой не имѣтъ рамноза, указывала на присутствіе въ немъ какого-то другого сахара. Для его открытія часть сиропа была растворена въ водѣ и смѣшана съ растворомъ уксусно-кислаго фенил-гидразина. Такъ какъ на холоду образованія гидразона маннозы не происходило, то смѣсь нагрѣвалась полчаса на водяной банѣ. Выдѣлившійся осадокъ осазоновъ былъ послѣ охлажденія жидкости отфильтрованъ, къ фильтрату опять прибавленъ уксусно-кислый фенил-гидразинъ, и смѣсь снова нагрѣвалась полчаса. Такимъ образомъ было получено нѣсколько фракцій.

Послѣднія фракціи были довольно сильно окрашены въ бурый цвѣтъ и содержали только осазонъ рамнозы. Первые же, болѣе чистыя, состояли изъ смѣси осазоновъ съ температурой плавленія въ 192—5° С. Для раздѣленія ихъ смѣсь обрабатывалась по Will'ю ¹⁾ при нагрѣваніи ацетономъ, въ которомъ осазонъ рамнозы очень легко растворяется, глюкосазонъ же почти не растворимъ.

Растворъ былъ отфильтрованъ послѣ охлажденія отъ нерастворившейся части, ацетонъ удаленъ изъ него отгонкой, оставшаяся при этомъ бурая масса перекристаллизовывалась нѣсколько разъ изъ слабаго спирта. Получились желтыя иглы рамносазона плавящіяся при 181° С.

Осазонъ, не растворимый въ ацетонѣ, также перекристаллизовывался нѣсколько разъ изъ алкоголя, въ которомъ онъ довольно трудно растворимъ. Кристаллизуется изъ алкоголя въ желтыхъ иглахъ. Температура плавленія опредѣлялась одновременно въ двухъ капиллярахъ съ осазономъ, приготовленнымъ изъ глюкозы, при чемъ въ обоихъ капиллярахъ осазоны расплавились, превратясь въ черную жидкость, въ одно и тоже мгновеніе при 205° С.

Анализъ:

0.1606 grm. осазона, высушеннаго при 95—7° С., дали 0.3552 grm. CO₂ и 0.0926 grm. H₂O.

0.1488 grm. его дали при 19° С. и 758 mm. 20.5 ccm. N ²⁾.

	Найдено:	Вычислено для глюкосазона C ₆ H ₁₀ O ₄ (N ₂ H.C ₆ H ₅) ₂ :
C	60.319%	60.279%
H	6.450%	6.186%
N	15.724%	15.674%

¹⁾ Ber. 20, 1186, (1887).

²⁾ Сожженіе осазона для опредѣленія N производилось въ открытой трубкѣ въ струѣ угольной кислоты.

0.1 grm. осазона, раствореннаго въ 12 grm. ледяной уксусной кислоты, вращаетъ поляризованный лучъ въ трубкѣ въ 1 дециметрѣ влѣво приблизительно на 0.772°. Точное опредѣленіе угла вращенія не могло быть произведено, такъ какъ желтый растворъ пропускалъ мало свѣта. По Fischer'у глюкосазонъ вращаетъ въ этихъ условіяхъ въ лѣво на 0.82° ¹⁾.

По Zw. и Dr. сиропъ рутина на поляризованный лучъ не дѣйствуетъ, мои же опыты показали, что онъ вращаетъ довольно сильно вправо.

Для опредѣленія вращающей способности сиропа 1.8602 grm. рутина, высушеннаго при 110° С., расщеплялись соляною кислотой, фильтратъ отъ кверцетина нейтрализовался ѣдкимъ кали, былъ слабо подкисленъ уксусною кислотой, выпаренъ до небольшого объема, освѣтленъ свѣже-осажденнымъ гидратомъ окиси алюминія и доведенъ до 50 ccm.

Такимъ образомъ было получено 50 ccm. раствора сахара рутина, содержащаго по вычисленію:

0.5551 grm. гидрата рамнозы, C₆H₁₂O₅ + H₂O, и

0.6039 grm. гидрата глюкозы, C₆H₁₂O₆ + H₂O.

Опредѣленіе производилось въ аппаратѣ Лорана, въ трубкѣ въ 2 дециметра длиною, при 20° С.

	Найдено:	Вычислено:
α_D^{20}	1.19°	1.24°

Высчитываніе производилось въ предположеніи, что вращающая способность сиропа представляетъ сумму таковыхъ способностей вышеприведенныхъ количествъ гидрата рамнозы и гидрата глюкозы, по формулѣ:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot a}{c \cdot l},$$

въ которой:

$[\alpha]_D$ — удѣльное вращеніе: для рамнозы — найденное мною +8.416° и для гидрата глюкозы — +47.73°,

c — количество вещества въ 100 ccm. раствора и

l — длина столба жидкости.

Все данныя изслѣдованія осазона довольно хорошо согласуются на глюкосазонъ. Изъ извѣстныхъ до сихъ поръ углеводовъ

¹⁾ Tollens. Handb. der Kohlenhydrate Bd. II, 132.

глюкозозонъ, плавящийся при 205°C ., даютъ только манноза, левулеза и глюкоза.

Присутствіе первой исключается, такъ какъ на холоду не образуется гидразона при добавленіи къ раствору сиропа уксусно-кислаго фенил-гидразина, что было бы характерно для маннозы.

Вращеніе поляризованнаго луча направо исключаетъ левулезу.

Окончательно вопросъ рѣшается въ пользу глюкозы реакціей окисленія сиропа азотною кислотою по Gans'y и Tollens'y¹⁾, при чемъ образуется характерная для глюкозы сахарная кислота.

5 grm. густого не кристаллизующагося больше сиропа рутина растворялись въ 25 см. азотной кислоты уд. в. 1.15 и выпаривались въ стаканчикѣ на водяной банѣ до небольшого объема. Оставленная до другого дня жидкость не дала кристалловъ слизиной кислоты, что указываетъ на отсутствіе галактозы. Она была насыщена углекислымъ калиемъ, сгущена до густоты жидкаго сиропа, подкислена уксусной кислотой и оставлена для кристаллизаціи. Выдѣлившіеся кристаллы промывались на пластинкѣ Витта водою для удаленія щавелево-кислаго калия—осталось небольшое количество кислаго сахарно-кислаго калия, который былъ узнавъ микрохимическими реакціями по Behrens'y²⁾.

Насыщенный водный растворъ кислаго сахарно-кислаго калия даетъ аморфные осадки съ азотно-кислымъ серебромъ и уксусно-кислымъ свинцомъ и не даетъ никакого осадка съ солями цинка, кадмія, барія, стронція и кальція, но даетъ характерные кристаллы, въ видѣ трапецо-образныхъ табличекъ или правильныхъ, удлиненныхъ шестиугольниковъ, кислыхъ сахарно-кислыхъ солей калия, цезія и талія. Для сравненія эти реакціи продѣлывались параллельно съ сахарною кислотой, приготовленною изъ тростниковаго сахара.

Въ виду доказаннаго присутствія въ сиропѣ глюкозы является неожиданной способностью его давать реакцію Селиванова³⁾ на левулезу, по Neuberg'y⁴⁾ характерную вообще для кетозъ.

Реакція производилась въ условіяхъ, рекомендуемыхъ Tollens'омъ⁵⁾. Нѣсколько капель сиропа растворялись въ соляной кислотѣ, уд. в. 1.19, разведенной двумя объемами воды, къ ра-

¹⁾ Ann. 249, 215.

²⁾ v. H. Behrens. Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Viertes Heft. стр. 63, (1897).

³⁾ Ber. 20, I, 1-1, (1887).

⁴⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem. 31, 566, (1900).

⁵⁾ Handb. der Kohlenhydrate Bd. II, 132.

створу прибавлялось нѣсколько кристалликовъ резорцина, и смѣсь нагревалась въ реактивной трубкѣ на водяной банѣ 1—2 минуты, при чемъ появлялось сначала слабое, затѣмъ интенсивное темно-красное окрашиваніе жидкости. При охлажденіи ея выдѣлялся красно-бурый осадокъ. Эта реакція продѣлывалась параллельно съ растворомъ левулезы съ растворами трехъ сироповъ, приготовленныхъ различными способами. Одинъ изъ нихъ полученъ расщепленіемъ рутина сѣрной кислотой, обработкой углекислымъ баріемъ, и подъ конецъ очищенъ алкогolemъ, два другіе—расщепленіемъ рутина соляною кислотой и удаленіемъ ея въ одномъ сиропѣ углекислымъ серебромъ, въ другомъ нейтрализаціей ѣдкимъ натромъ и раствореніемъ въ алкоголь. Всѣ три сиропа начинали окрашиваться почти одновременно и давали одинаковое окрашиваніе, очень сходное съ окрашиваніемъ контрольной трубочки съ левулезой. Реакція, повторенная съ глюкозой, рамнозой изъ рутина и смѣсью ихъ обоихъ, дала отрицательные результаты.

Эта способность—давать реакцію Селиванова, могла бы быть объяснена присутствіемъ анти-левулезы, вращающей вправо и дающей осадокъ, плавящийся также при 205°C . Но она не бродитъ съ дрожжами, не даетъ при окисленіи сахарной кислоты, и ея осадокъ, растворенный въ уксусной кислотѣ, вращаетъ вправо.

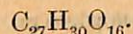
Допущеніе третьей частицы какого-нибудь новаго сахара въ частицѣ рутина сильно противорѣчитъ даннымъ его элементарнаго анализа и количеству кверцетина, найденному при расщепленіи. Остается единственно возможное предположеніе, что окрашиваніе съ резорциномъ обуславливается какими-нибудь побочными продуктами. Для рѣшенія этого вопроса реакція Селиванова продѣлывалась параллельно въ четырехъ трубочкахъ съ левулезой, сиропомъ рутина и сиропами изъ кверцитрина и робинина. Сиропъ кверцитрина содержитъ только рамнозу, изъ робинина—рамнозу же и галактозу. Во всѣхъ случаяхъ получилось сходное по цвѣту окрашиваніе. Различіе наблюдалось только въ скорости наступленія окрашиванія, его интенсивности и оттѣнкѣ, а также въ количествѣ образующагося при охлажденіи осадка. Быстрѣ всего окрашиваніе наступало съ сиропомъ изъ продажнаго кверцитрина.

Этимъ опытомъ доказывается послѣднее предположеніе, по которому реакція Селиванова обуславливается загрязненіями сиропа изъ рутина, образующимися при его расщепленіи. Самъ же рутинъ не содержитъ никакого больше сахара, кромѣ рамнозы и глюкозы.

Заключение.

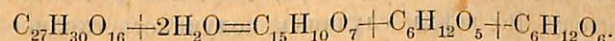
Несмотря на то, что съ 1862 года рутинъ не подвергался переизслѣдованіямъ, продукты же расщепленія этого гликозида никогда не были изслѣдованы, о его составѣ установилось довольно правильное представленіе. Раньше предполагали, что рутинъ состоитъ изъ кверцетина и рамнозы,—мой изслѣдованія приводятъ къ выводу, что онъ состоитъ изъ кверцетина, рамнозы и глюкозы.

То обстоятельство, что къ такому представленію о составѣ рутина пришли, сравнивая его съ другими сходными съ нимъ гликозидами, главнымъ образомъ съ болѣе изслѣдованнымъ софориномъ, говоритъ за ихъ идентичность съ рутиномъ. И дѣйствительно, помимо сходства ихъ въ свойствахъ, установленная мною для рутина формула тождественна съ формулою Wachs'a для софорина¹⁾:



Рутинъ содержитъ около трехъ частицъ кристаллизационной воды, изъ которыхъ двѣ связаны болѣе прочно, третья же болѣе или менѣе легко выѣтривается.

При расщепленіи минеральными кислотами рутинъ даетъ кверцетинъ, рамнозу и глюкозу. Реакція расщепленія рутина происходитъ при присоединеніи двухъ частицъ воды по уравненію:



Находятся ли въ частицѣ рутина рамноза и глюкоза отдѣльно или видѣ біозы, что болѣе вѣроятно, не могло быть установлено. Какъ показали опыты, сухая рута не содержитъ энзима, расщеп-

¹⁾ Не останавливаясь на вопросѣ о тождественности рутина съ другими гликозидами болѣе подробно потому, что этотъ вопросъ служитъ темою работы D. Brauns'a, производимой имъ въ Марбургскомъ Химико-фармацевтическомъ институтѣ.

ляющаго гликозидъ, расщепленіе же кислотами всегда приводило только къ конечнымъ продуктамъ.

Также пока не привели къ желаемымъ результатамъ опыты ацетилированія и метилированія гликозида рутина.

Ацетилированіе рутина идетъ очень легко и количественно при кипяченіи его съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевою солью. При обработкѣ остывшаго продукта реакціи водой выделяется совершенно бѣлый ацетил-рутинъ. Высушенный онъ представляетъ совершенно бѣлый аморфный порошокъ, легко растворимый во всѣхъ обычныхъ органическихъ растворителяхъ, исключая петрольный эфиръ. До сихъ поръ онъ не могъ быть полученъ въ кристаллахъ, а потому ближе не изслѣдованъ.

Метилированіе рутина производилось ди-метил-сульфатомъ въ условіяхъ, описанныхъ при три-метил-кверцетинѣ.

Оно совершается также довольно легко, но при очисткѣ метил-рутина встрѣтились довольно трудно преодолимые затрудненія. Онъ не кристаллизуется, очень легко растворяется въ водѣ и довольно быстро измѣняется при доступѣ воздуха, осмоляясь и давая бурю массу. Расщепленіе его кислотами идетъ также не гладко, болѣею частью съ образованіемъ бурой смолистой массы.

Кверцетинъ изъ рутина былъ найденъ вполне тождественнымъ съ кверцетиномъ изъ кверцитрина. Во всѣхъ химическихъ и физическихъ свойствахъ обоихъ кверцетиновъ мною не было замѣчено никакой существенной разницы.

Различіе, указываемое Wischo, въ окрашиваніи ихъ съ хлорнымъ желѣзомъ можетъ быть объяснено неодинаковою степенью чистоты сравнивавшихся кверцетиновъ. Указаніе же его, что кверцетинъ изъ рутина отличается меньшею растворимостью, не имѣетъ большого значенія, въ виду вообще малой растворимости кверцетина въ водѣ и трудности полученія одинаково насыщенныхъ растворовъ въ спиртѣ, изъ котораго онъ кристаллизуется только при испареніи. Кромѣ того, при испареніи разведенныхъ растворовъ кверцетина въ стеклянныхъ сосудахъ онъ всегда получается сильно побурѣвшимъ вслѣдствіе того, что легко окисляется кислородомъ воздуха въ присутствіи ничтожныхъ количествъ щелочи, происходящей изъ стекла.

Подтвержденіемъ тождественности обоихъ кверцетиновъ можетъ служить слѣдующее сопоставленіе найденныхъ мною данныхъ

съ теоретическими и полученными другими изслѣдователями для кверцетина изъ кверцитрина.

	Найдено		
	Высчитано:	мною:	друг. изслѣдовател:
Кверцетинъ $C_{15}H_{10}O_7$	C 59.583%	59.422%	59.64% ¹⁾
	H 3.335	3.603	3.39
$C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$	H ₂ O 10.656	10.129	10.2 ²⁾
Пента-ацетил-кверцетинъ	C 58.577	58.758	58.58 ¹⁾
$C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$	H 3.935	4.349	3.79
	$C_{15}H_{10}O_7$ 58.982	58.721	58.745 ³⁾
	$C_2H_4O_2$ 58.607	58.516	
Тетра-этил-кверцетинъ	C 66.635	66.558	66.41 ¹⁾
$C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$	H 6.325	6.325	6.23
Три-этил-кверцетинъ	C 65.256	65.213	
$C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3$	H 5.740	5.990	
Его калиевая соль:	$C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3—$		
$C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_3K_2$	— 83.506	83.384	
Ацетил-тетра-этил-кверцет.	C 65.760	65.781	65.60 ¹⁾
$C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(OC_2H_3)$	H 6.184	6.261	6.14
	$C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$ 90.791	90.884	90.65 ¹⁾
Три-метил-кверцетинъ	C 62.768	62.720	
$C_{15}H_7O_7(CH_3)_3$	H 4.685	4.773	
Пента-метил-кверцетинъ	C 64.490	64.362	
$C_{15}H_5O_7(CH_3)_5$	H 5.415	5.384	
$C_{15}H_5O_7(CH_3)_5 + H_2O$	H ₂ O 4.617	4.596	

При изслѣдованіи кверцетина я придерживался большею частью методовъ Herzig'a. Изъ нихъ важная реакція алкилированія была изучена болѣе тщательно, насколько только позволялъ запасъ вещества, при чемъ удалось выяснитъ, что легко совершается алкилированіе іодистымъ этиломъ только до образованія три-этил-кверцетина, вступленіе же четвертой этильной группы идетъ съ трудомъ и сопровождается потерей части вещества. Въ согласіи

¹⁾ Herzig.

²⁾ Wachs.

³⁾ Liebermann.

съ этимъ находится и полученіе только три-метил-кверцетина при метилированіи въ спиртномъ растворѣ ди-метил-сульфатомъ.

Въ связи съ трудной алкилируемостью четвертаго и пятаго гидроксильныхъ находится способность кверцетина давать со щелочами хорошо кристаллизующіяся соли. Это свойство кверцетина указываетъ на его принадлежность къ классу псевдо-кислотъ, соединений, не имѣющихъ карбоксильной группы, но реагирующихъ въ нѣкоторыхъ условіяхъ, какъ настоящія кислоты.

Изъ алкил-кверцетиновъ особеннаго интереса заслуживаетъ полученный мною пента-метил-кверцетинъ. Этотъ высшій продуктъ алкилированія кверцетина, аналогичный пента-ацетил-кверцетину, подобно послѣднему совершенно бѣлаго цвѣта. Раньше онъ не могъ быть полученъ. Возможность его полученія нѣсколько измѣняетъ правило Kostaneck'aro и Dreher'a, по которому гидроксиль, находящійся въ орто-положеніи къ карбонилу, не алкилируется или алкилируется съ большимъ трудомъ, въ томъ направленіи, что онъ не алкилируется *галогенными алкилами*. Ди-метил-сульфатъ метилируетъ этотъ гидроксиль очень легко.

При изслѣдованіи сахара, получающагося при расщепленіи рутина, была безъ труда выдѣлена и опредѣлена рамноза, выдѣленіе же другого сахара не могло быть достигнуто. Поэтому опредѣленіе его было произведено изслѣдованіемъ осазона, способности къ броженію и отношенія къ поляризованному лучу, и реакціей окисленія азотною кислотою. Всѣ данныя изслѣдованія хорошо согласуются на глюкозу.

Страннымъ обстоятельствомъ при этомъ казалась способность сиропа давать реакцію Селиванова на кетозы. Но при проверкѣ ея съ другими сиропами, не содержащими кетозъ, было найдено наступленіе реакціи во всѣхъ случаяхъ. Это наблюденіе доказываетъ, что сиропъ рутина состоитъ только изъ двухъ выше-названныхъ сахаровъ, реакція же Селиванова обусловливается загрязненіями сироповъ пронесшими при расщепленіи гликозидовъ.

Этимъ изслѣдованіемъ заканчивается первая часть моей работы, приведшей къ установленію молекулы рутина и опредѣленію продуктовъ его расщепленія. Остается рѣшеніе еще ряда вопросовъ, касающихся строенія гликозида, а также выясненіе тѣхъ перегруппировокъ, которыя обусловливаютъ кислотныя свойства кверцетина. Изслѣдованія въ указанномъ направленіи производятся мною въ настоящее время.

Другія составныя части руты.

Алкалоидъ.

Dragendorf ¹⁾ указываетъ, что рута кромѣ гликозида рутина содержитъ еще алкалоидъ. Для его полученія литръ отвара, оставшаго послѣ выдѣленія рутина, сгущался до густоты сиропа и обрабатывался литромъ алкоголя, подкисленного 100 ссм. соляной кислоты. Изъ профильтрованного алкогольного извлеченія удалялся алкоголь отгонкой, остатокъ разбавлялся водой, подкисленной соляной кислотой, и водная жидкость снова фильтровалась. Полученный фильтратъ давалъ реакціи на алкалоиды.

Осажденіе алкалоида производилось избыткомъ раствора іодистаго висмута въ іодистомъ калиѣ. Образовавшійся ярко-красный осадокъ былъ собранъ, промытъ водою, суспендированъ въ водѣ же и разложенъ при нагреваніи сѣрнистымъ водородомъ. Изъ полученной такимъ образомъ бурой жидкости сѣрнистый водородъ удалялся нагреваніемъ, іодистый водородъ—углекислымъ свинцомъ, избытокъ свинца опять сѣрнистымъ водородомъ и остатокъ іодистаго водорода, послѣ удаленія сѣрнистаго водорода,—хлористымъ серебромъ.

Полученный соляно-кислый растворъ алкалоида сгущался осторожнымъ выпариваніемъ и оставлялся въ эксиккаторѣ для кристаллизаціи. При стояніи выкристаллизовывался хлористый калий, для удаленія котораго растворъ обрабатывался алкоголемъ. Алкогольная жидкость подвергалась дробному осажденію еулемою, въ видѣ насыщеннаго алкогольнаго раствора. Менѣе чистые осадки, послѣ разложенія ихъ сѣрнистымъ водородомъ въ водѣ и выпариваніи раствора до густоты сиропа, снова обрабатывались алкоголемъ, выдѣляется хлористый калий, и опять подвергались дробному осажденію еулемой.

Болѣе чистыя фракціи, послѣ разложенія ихъ сѣрнистымъ водородомъ, осаждались фракціонировано хлорнымъ золотомъ. Бурые осадки, образующіеся вначалѣ, отфильтровывались, чисто-желтые же были собраны и перекристаллизованы изъ подкисленной соляною кислотой воды. При охлажденіи растворовъ образуется порошкообразный осадокъ, а при испареніи раствора въ эксикка-

¹⁾ Die Heilpflanzen стр. 351. Stuttgart. 1898.

торѣ кристаллы въ видѣ мелкихъ шариковъ ярко-желтаго цвѣта. Порошкообразный осадокъ далъ при вторичной кристаллизаціи такіе же кристаллы. Золотая соль алкалоида плавилась при 260°C.

Анализъ:

0.1562 grm. высушенной при 95° золотой соли растворялись въ водѣ, золото осаждалось сѣрнистымъ водородомъ и прокаливало въ фарфоровомъ тиглѣ. Получено 0.0710 grm. металлическаго золота.

Въ фильтратѣ, послѣ выдѣленія сѣроводорода продуваніемъ угольной кислоты, опредѣлялся Cl осажденіемъ азотно-кислымъ серебромъ—получено 0.1998 grm. AgCl.

	Найдено:	
Au	45.44%	Au:Cl=1.437
Cl	31.628%	

При раствореніи золотой соли въ водѣ выдѣлилось ничтожное количество металлическаго золота. Повторить перекристаллизацію ея не позволяло небольшое количество матерьяла (около 0,3 grm.). Поэтому приводимыя данныя можно считать только приблизительными.

Въ виду ничтожнаго содержанія алкалоида и трудности его выдѣленія дальнѣйшее изслѣдованіе оставлено.

Рутювая кислота.

Отвары руты имѣютъ сильно кислую реакцію, поэтому они были изслѣдованы на кислоты.

Литръ маточныхъ щелочей послѣ выдѣленія рутина сгущался до густоты сиропа и извлекался подкисленнымъ соляною кислотою алкоголемъ. Изъ алкогольнаго извлеченія удалялся алкоголь отгонкой, остатокъ былъ разбавленъ водою и извлеченъ уксуснымъ эфиромъ. Послѣ испаренія эфира оставался бурый сиропобразный остатокъ, который былъ растворенъ въ алкоголь и оставленъ для кристаллизаціи. Черезъ нѣкоторое время изъ него выдѣлилось не много кристалловъ рутина.

Остальная жидкость болѣе не давала никакихъ кристалловъ. Она была растворена въ алкоголь и осаждена уксусно-кислымъ свинцомъ. Осадокъ взвѣшанъ въ водѣ и разложенъ сѣроводородомъ при нагреваніи. Отфильтрованная горячей красно-бурая жидкость дала бурый же, смолистый осадокъ сильно кислой реакціи. При

испареніи жидкости получилась опять такая же бурая смолистая масса. Изъ филътрата, послѣ осажденія уксусно-кислымъ свинцомъ, свинецъ удалялся сѣроводородомъ, при чемъ получилась такая же бурая жидкость, дающая при испареніи бурую смолистую массу съ тѣми самыми свойствами, какъ и изъ свинцоваго осадка.

Эта рутовая кислота имѣетъ видъ липкой смолистой массы бурого цвѣта и сильно кислой реакціи; трудно растворяется въ водѣ и эфирѣ, легко въ спиртѣ; не кристаллизуется. Съ растворами азотно-кислаго серебра, уксусно-кислаго свинца, гидрата окиси барія, уксусно-кислой мѣди и цинка даетъ аморфные осадки.

Изслѣдованіе ея оставлено, такъ какъ ни сама кислота, ни ея соли не кристаллизуются, а потому мало гарантіи въ ея однородномъ составѣ.

Рутовая смола.

Какъ было указано раньше, очистка рутина сильно затрудняется зеленою смолою, которая оказалась затѣмъ бѣлымъ веществомъ, окрашеннымъ въ ярко-зеленый цвѣтъ хлорофилломъ. Она почти нерастворима въ водѣ, и осаждается изъ отваровъ руты вмѣстѣ съ рутиномъ въ видѣ аморфной зеленой массы. Отдѣленная отъ рутина извлеченіемъ бензоломъ, смола перекристаллизовывалась изъ алкоголя, въ которомъ она на холоду растворяется довольно трудно, и кристаллизуется изъ горячаго въ видѣ иголочекъ бѣлаго цвѣта. Растворяется очень легко во всѣхъ органическихъ растворителяхъ. При охлажденіи ея сильно насыщенныхъ растворовъ жидкость застываетъ въ студенистую массу, состоящую иногда изъ мелчайшихъ кристалловъ. Плавится при 70° С., кипитъ при 190° С.

Ближе еще не изслѣдована за недостаткомъ времени.

Кумарино-образное вещество,

указанное Zw. и Dr., мною получено не было, такъ какъ рутины, приготовленные по вышеописаннымъ способамъ, его не содержали. Оно осталось въ маточныхъ щелокахъ. Доказательствомъ этого служить то, что послѣдніе развивали сильный запахъ кумарина при кипяченіи ихъ съ разведенной сѣрной кислотой. Это указываетъ на то, что кумаринообразное вещество находится въ рутѣ въ видѣ гликозида.

Настоящая работа сдѣлана частью въ Марбургскомъ Химико-Фармацевтическомъ Институтѣ, частью въ Фармацевтической Лабораторіи Харьковскаго университета.

Представляя ее въ качествѣ диссертации я не могу не воспользоваться установившимся хорошимъ обычаемъ, чтобы не высказать глубокой благодарности своему многоуважаемому учителю и руководителю профессору Андрею Дмитріевичу Чирикову за его всегда теплое и сердечное отношеніе и готовность помочь словомъ и дѣломъ.

