

die Unlöslichkeit des Sabadillins in Aether und die verhältnissmässige leichte Löslichkeit von Sabadillin und Sabatrin in Wasser, auf welche Weigelin selbst hinweist, nimmt, in jenes hinein kommen sollen.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., Juli 1876.

298. Jul. Post: Ueber Metasulphphenol (Bemerkung).

(Eingegangen am 15. Juli.)

In Bezug auf die Mittheilung von Barth und Senhofer über das bisher nicht bekannte Metasulphphenol¹⁾ bemerke ich, dass dasselbe sowie einige seiner Nitroabkömmlinge bereits von Hrn. Wilkens und mir aus dem entsprechenden Diazosulphbenzol in bekannter Weise dargestellt worden sind und dass ich mir die Veröffentlichung dieser Untersuchung nach dem durch Erkrankung augenblicklich verzögerten Abschluss derselben vorbehalte.

299. E. von Gerichten: Ueber Apiin.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

Dieser von Braconnot²⁾ 1843 so benannte Körper, der sich hauptsächlich in den Blättern, dem Stengel und im Samen der Petersilie, nicht aber in der Wurzel und in ganz geringer Menge in sehr jungen Pflanzen vorfindet, wurde zuerst beschrieben von Rump³⁾ 1836. Beide erhielten ihn durch Auskochen des Petersiliensamens mit Wasser als gallertartige Masse und Braconnot stellt ihn wahrscheinlich gerade wegen seiner grossen Neigung zu gelatiniren (Schlossberger⁴⁾ noch 1860) in die Reihe der Pektinkörper. Die nächste Arbeit über Apiin besitzen wir von v. Planta und Wallace⁵⁾ aus dem Jahre 1850. Letztere stellten das Apiin dar durch Auskochen von Petersilienkraut, Coliren, Eintrocknen der gebildeten Gallerte,

¹⁾ Diese Berichte IX, 969.

²⁾ Ann. d. Chim. et de phys. 3. Ser. Bd. 9, S. 250.

³⁾ Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 6, 1836, S. 6.

⁴⁾ Schlossberger, Lehrb. S. 840.

⁵⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 262.

Extraktion mit Alkohol, Behandeln der zu Gallerte erstarrten, kalten, alkoholischen Lösung mit warmem Wasser, Abdestilliren des Wein- geistes aus der so erhaltenen Lösung und weitere Extraktion des rückständigen, grünen Breies mit Aether, bis die Masse farblos wurde. Diesen Körper nennen sie reines Apiin. Er enthielt noch 0,15 pCt. Asche. Sein Schmelzpunkt lag bei 180° C. Bei 200 — 210 beginnt er, sich zu zersetzen. Er ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, in kaltem fast unlöslich. Die Analyse gab die Formel $C_{24}H_{28}O_{13}$. Seine Fähigkeit zu gelatiniren hört erst bei 8500 Gew. Theilen Wasser auf 1 Theil Apiin vollständig auf. Bei längerem Kochen mit Wasser erhielten sie einen Körper $C_{24}H_{32}O_5$ durch Addition zweier Wasser- moleküle.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Erkaltenlassen erhielten sie einen hellbraunen Körper, der bei 20 minutenlangem oder tage- langem Kochen mit Säure immer der gleiche blieb, dem sie die Formel $C_{24}H_{20}O_9$ geben. Zucker konnten sie bei dieser Operation nicht nachweisen, entgegen den Angaben Braconnot's, der durch Kupferreduction und süßen Geschmack auf die Bildung von Glucose hingewiesen wurde. Bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure und Salzsäure verliert das Apiin 2 Mol. Wasser und v. Planta und Wallace erhielten ein gelblich braunes Pulver der Formel $C_{24}H_{24}O_{11}$. Alkalien lösen Apiin mit hellgelber Farbe, lassen es aber auf Säurezusatz wieder unverändert ausfallen. Salzsäuregas scheint absorbirt zu werden, Apiin färbt sich dabei schön gelb. Unreines Apiin giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure, ganz reines keine beider Säuren. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure er- hielten v. Planta und Wallace Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure. So weit die Angaben von v. Planta und Wallace.

Zu wesentlich anderen Resultaten kam A. Lindenborn¹⁾ 1867, der auf Veranlassung von Hrn. Hilger die weitere Untersuchung dieses Körpers im Würzburger Univers.-Laboratorium unternahm. Jene von v. Planta und Wallace erhaltene farblose Gallerte gab ihm bei vorsichtigem Verdunsten der alkoholischen Lösung schöne, sich allmählig bildende, seidenglänzende Nadeln, die im Allgemeinen die Eigenschaften des amorphen Apiins besaßen; sie lösten sich in heissem Alkohol, in heissem Wasser, die Lösung gelatinirte beim Erkalten etc. Die Analysen Lindenborn's weichen wesentlich von denen mit natürlich unreinerem Material ausgeführten v. Planta und Wallace's ab. Letztere fanden C = 54.71 — 55.25 pCt., H = 5.49 — 5.60 pCt., Lindenborn erhielt als Mittel dreier Analysen C = 53.57,

¹⁾ Inaug. Dissert., Würzburg 1867; Lindenborn's Arbeit scheint vollständig übersehen worden zu sein. Weder in Jahresbericht für 1867, 1868 noch in Huse- mann's Pflanzenstoffen 1871 wird dieser Arbeit irgendwie Erwähnung gethan.

$H = 5.35$. Beim Kochen des Apiins mit ganz verdünnter Schwefelsäure gelang es Lindenborn Zucker abzuscheiden, den er durch Gährungsversuch, Kupferreduction und die übrigen Traubenzuckerreactionen näher charakterisirte. Der nach 10—12stündigem Kochen mit verdünnter Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden, weichen Blättchen erhaltene Spaltungskörper, den Lindenborn Apigenin nannte, gab bei der Analyse $C = 66.13$, $H = 3.9$, woraus Lindenborn die Formel $C_6 H_4 O_2$, ein Isomeres des Chinons, folgerte. v. Planta und Wallace geben für das braune Pulver, das sie ohne Zuckerabspaltung bei derselben Operation aus ihrem Apiin erhielten, die Zahlen $C = 63.67 - 63.34$ pCt., $H = 4.41 - 4.56$ pCt. Lindenborn gab nun dem Apiin auf Grund der Analyse des Spaltungskörpers die Formel $C_{12} H_{14} O_7$ und schrieb für die Spaltung selber die Gleichung: $C_{12} H_{14} O_7 + H_2 O = C_6 H_4 O_2 + C_6 H_{12} O_6$. — Diese Angaben näher zu prüfen war zunächst meine Aufgabe. Die Darstellung krystallisirten Apiins war nach wesentlich Lindenborn'scher Angabe folgende:

Die grüne Gallerte, welche man nach dem Auskochen des Krautes mit Wasser erhielt, wurde getrocknet, mit Alkohol extrahirt, die heisse alkoholische Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch wieder Coagulation erfolgte, und letztere Operation so lange wiederholt, bis das von der Gallerte abfließende Wasser farblos, die Gallerte selber heller wurde. Letztere wurde in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat sehr stark concentrirt; lässt man nun unter beständigem Umrühren die Masse sich abkühlen, so erhält man einen weissen Krystallbrei, der, bevor vollständige Gallertebildung erfolgt, rasch auf's Filter gebracht und mit heissem Wasser, in welchem die Gallerte leicht, die Krystalle schwerer löslich sind, so lange ausgewaschen, bis das durchfließende Wasser farblos wird. Die im Filtrat sich ausscheidende Gallerte behandelt man nun wieder auf dieselbe Art. So gelingt es, eine unter dem Mikroskop vollständig rein erscheinende Krystallnadelmasse zu erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich gering, sie war im August *cc.* 0,2 — 0,1 pCt. des Krautes.

Das Apiin löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, noch leichter in heissem Alkohol, in Aether ist es unlöslich; es scheidet sich aus seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung bei ruhigem Erkaltenlassen immer als dicke Gallerte ab. In Alkalien löst es sich mit lichtgelber Farbe; gegen Metallsalze verhält es sich in seiner heissen wässrigen Lösung, wie folgt: $N O_3 Ag(A)_2 Pb N O_3 Hg SO_4 Cu$ keine Fällung; basisch essigs. Blei giebt sofort gelbe Fällung von nicht constanter Zusammensetzung, $Fe_2 Cl_6$ giebt eine braunrothe, $SO_4 Fe$ eine blutrothe Färbung (Bracönnot). Das Drehungsvermögen des Apiins in schwach kalischer Lösung (Apiin erleidet hierdurch keinerlei Zersetzung) wurde im hiesigen physik. Cabinet mit

einem vortrefflichen Will'schen Instrumente bestimmt. Für gelbes Licht ist die spec. Drehung: $[\alpha]_j = +173^{\circ}$. Es wäre demnach das Apiin unter allen bekannten Substanzen die am stärksten nach rechts drehende. Schmelzpunkt (der Krystalle) 228° C (uncorrig.) (v. Planta und Wallace (Gallerte) 180° ?) Die Analyse des Apiins ergab Zahlen, die mit den von Lindenborn gegebenen vollständig übereinstimmten. Mittel dreier Analysen: C = 53,35, H = 5,36. Bei der Spaltung des Apiins mit Säure hat man gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Kocht man Apiin mit viel Salzsäure, spec. Gew. 1,12, so löst es sich mit lichtgelber Farbe und nach etwa 10 Minuten scheiden sich bräunliche Flocken aus, die als wahrscheinlich harzartiges Zersetzungsprodukt des Spaltungskörpers nicht weiter untersucht wurden. Beim Kochen des Apiins mit ganz verdünnter Salzsäure, specifisches Gewicht 1,04, scheiden sich aus der Lösung weissgelbe Flocken ab, die mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol in krystallinischen Blättchen erhalten, ganz die Eigenschaften des von Lindenborn beschriebenen Apigenins zu haben schienen, bei der Analyse also nur C = 63,2 pCt. und H = 4,42 pCt. gaben. Da bei wiederholten Spaltungsversuchen bei diesem ähnlich wie Asculetin aus der Säurelösung sich abscheidenden Körper für C Zahlen erhalten wurden, die zwischen 61—64 pCt. schwankten, so wurde Apiin mit derselben verdünnten Säure (5 Grm. Apiin auf 200—300 CC Säure) unter Ersatz des abgehenden Wassers 10—12 Stunden behandelt, der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, perlmutterglänzenden, weiss-gelben Blättchen von Apigenin reduciren Kupferlösung nach dem Kochen mit Säure nicht mehr; sie sublimiren bei $292 - 295^{\circ}$ C. unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen, zu hellgelben, rosettenförmig aneinandergereihten Nadelsternen. Die Analyse stimmte mit der Lindenborn'schen ziemlich überein:

C =	66.01	65.82	66.21
H =	3.84	3.91	3.75.

Apigenin ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; es besitzt nicht mehr die Fähigkeit Gallert zu bilden; gegen Alkalien und Metallsalze verhält es sich wie Apiin. — Die Angabe Lindenborn's gegen v. Planta und Wallace, dass die Bildung dieses Körpers unter Zuckerabspaltung aus Apiin erfolge, letzteres also ein echtes Glycosid sei, kann nach wiederholten Versuchen mit aller Sicherheit bestätigt werden (Gährungsversuch). In der nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Apiins mit verd. HCl von den ausfallenden Apigeninflecken abfiltrirten Lösung waren nach mehrmaligen Bestimmungen 41—45 pCt. Glycose, während jenes zuerst ausgeschiedene apiinhaltige Apigenin selber nach weiterem Kochen mit Säure, Kupferlösung noch reducirt. — Bei Behandlung des Api-

genins mit Acetylchlorid brauche kein analysirbares Produkt erhalten werden.

Die Bestimmung der Hydroxylgruppen war also auf diesem Wege unmöglich. Durch Chromsäuremischung wird Apiin schon bei gew. Temp. zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt. Essigsäure war nicht nachweisbar. Salpetersäure gab Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich zunächst Phloroglucin (Eisenchloridreaction, Weselsky'sche Reaction, Schmp. 230°, Tribromderivat) und eine nicht näher untersuchte Säure, die durch weiteres Schmelzen übergeht in Protocatechusäure (Eisenchlorid, Silbersalpeter, Schmelzp. 198° beim Erhitzen Sublimation = Brenzcatechin (Schmelzp. 102° Eisenchlorid, Silbersalpeter, Krystallform)). Ausserdem bildet sich auch etwas Oxalsäure und Ameisensäure neben etwas Paraoxybenzoesäure, worauf beim Erhitzen der unreinen Protocatechusäure deutlich nachweisbares Phenol hindeutet. Im Apigenin sind demnach mindestens 13 C Atome. Nun stimmt aber keine Formel mit C_{13} mit den gefundenen Zahlen überein. Unter den nächstliegenden Formeln mit höherem Cgehalt stimmt zunächst gut damit $C_{15}H_{10}O_5$ und als nächste annähernd $C_{17}H_{12}O_6$. Für $C_{15}H_{10}O_5$ ist $C = 66,6$, $H = 5,2$; für $C_{17}H_{12}O_6$ ist $C = 65,3$, $H = 3,8$. Wählt man für Apigenin die wahrscheinlichere, besser stimmende Formel $C_{15}H_{10}O_5$, so erhält man für Apiin die Formel $C_{27}H_{32}O_{16}$ ($C = 52,9$, $H = 5,2$), denn keine Formel mit C_{21} vermag der Bildung von sicher mehr als 45 pCt. Glycose (cf. oben) bei Apiinspaltung und zugleich den Zahlen der Apiinanalyse zu entsprechen. So hätten wir denn für die Spaltung des Apiins durch Säure die Gleichung: $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$ oder wahrscheinlicher $C_{27}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{22}O_{11} + C_{15}H_{10}O_5$, was sich so denken lässt, dass zunächst durch Wasserzutritt zu dem Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$ sich $C_6H_{12}O_6$ abspaltet und dann durch weitere Wasseraufnahme die andere Hälfte des ursprünglichen Rohrzuckerrestes vom Apigenin sich ablöst. Für Apigenin selber ergäbe sich das Schema: $C_6N_3 \cdot (OH) \cdot (O \cdot C \cdot CH) \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$. Durch das nähere Studium der aus der Apigeninschmelze von der Protocatechusäure zu gewinnenden Säure hoffe ich bei mehr mir momentan zu Gebote stehendem Material, diese Auffassung demnächst bestätigen oder verbessern zu können.

Gelegentlich einer kurzen Mittheilung über das Terpin des Petersiliensamens,¹⁾ erwähnte ich das Fett dieses Samens. Letzteres stellt weisse, wavellitartige Massen dar oder aus concentrisch gelagerten

¹⁾ Diese Berichte. IX, S. 258.

Nadeln bestehende Kugeln, die in kaltem Alkohol nicht, in kochendem und in Aether leicht löslich sind. Schmp. 28—29° C. Bei der Verseifung konnte nur Glycerin, Oelsäure (für ölsaures Barium gefunden Ba = 19.69, verl. = 19.59) und Palmitin- und Stearinsäure (charakterisirt durch Schmp.) nachgewiesen worden. Freie Säure war nicht vorhanden.

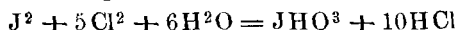
Erlangen, im Juli 1876.

Correspondenzen.

300. H. Schiff, aus Florenz, den 1. Juli 1876.

In den Akten der Turiner Akademie (Ser. 2, Vol. 28) giebt A. Cossa eine ausführliche, chemische, physikalische und mikroskopische Analyse des Syenits von Biella und der ihn zusammensetzenden Mineralspecies. Die Dichte des Syenits wurde 2.71, nach dem Schmelzen 2.43 gefunden. Im gepulverten Zustand wird er von Wasser nur langsam angegriffen, rascher bei 100°, oder von Wasser, welches Gyps, Ammoniumnitrat oder Kohlensäure gelöst enthält. In Folge der Gegenwart von Titanitkrystallen enthält der Syenit 0.26% Titansäure; es wurde auch 0.58% Phosphorsäure gefunden. Lithium, Cäsium und Rubidium konnten nicht entdeckt werden.

G. Sodini hat geprüft, welchen Einfluss die Wassermenge auf die Einwirkung des Chlors auf das Jod äussert. Damit sämmtliches Jod nach der Gleichung



in der Form von Jodsäure erhalten werde, muss auf ein Theil Jod mindestens 20 Th. Wassers angewandt werden. In dem Maasse als man die Wassermenge vermindert, bildet sich weniger Jodsäure und dagegen eine entsprechende Menge von Chlorjod, so dass bei Anwendung der theoretisch nöthigen Wassermenge sich kaum Spuren von Jodsäure auffinden lassen.

Als ein sehr haltbares und auch bei längerem Kochen sich nicht veränderndes Reagenz zur Nachweisung von Traubenzucker empfiehlt A. Soldaini eine alkalische Lösung von Kaliumkupfercarbonat. Er bereitet sie, indem er 15 gr. gefällten Kupfercarbonats allmählig in der Wärme in einer Lösung von 416 Gramm Kaliumbicarbonat in 1400 cc. Wasser auflöst. Das besagte Reagenz wird durch Fruchtzucker und Milchzucker, nicht aber durch Rohrzucker, Dextrin oder Stärkekleister reducirt, sofern diese letzteren Substanzen keine Glykose enthalten.