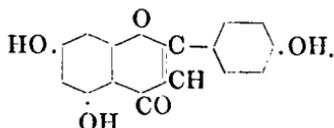


374. E. Vongerichten: Ueber Luteolinmethyläther als Spaltungsproduct eines neuen Glykosides der Petersilie. (Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Apigenin, das Spaltungsproduct des in der Petersilie und in kleiner Menge in der Sellerie aufgefundenen Glykosides Apiin wurde zuerst von Lindenborn<sup>1)</sup> (1867) in reinem Zustande dargestellt und analysirt. Ich habe später (1876)<sup>2)</sup> für Apiin die Formel  $C_{27}H_{32}O_{16}$  und für Apigenin  $C_{15}H_{10}O_5$ , besonders auf Grund des Verhaltens des Apigenins gegen schmelzendes Kali, wobei Phloroglucin, Protocatechusäure und *p*-Oxybenzoësäure als Spaltungsproducte nachgewiesen wurden, aufgestellt. A. G. Perkin<sup>3)</sup> bestätigte (1897) diese Formeln. Einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntniss der Natur des Apigenins bedeutete die Beobachtung von A. G. Perkin<sup>3)</sup>, dass Apigenin schon durch Kochen mit concentrirter Kalilauge gespalten wird in Phloroglucin und *p*-Oxyacetophenon. Bei dieser Operation fand Perkin nur Spuren von Protocatechusäure, mehr von dieser Säure erhielt er in Uebereinstimmung mit meiner früheren Angabe beim Schmelzen des Apigenins mit Kalihydrat. Die Beobachtung des *p*-Oxyacetophenons gab Perkin den Schlüssel zur Aufklärung der Constitution des Apigenins. Es kam dadurch in Analogie mit Chrysin, welches sich nach Piccard<sup>4)</sup>, der zuerst die Spaltbarkeit derartiger Producte durch concentrirte Kalilauge gefunden hat, in Phloroglucin und Acetophenon spalten lässt. Perkin fasste dementsprechend das Apigenin als Oxychrysin, 1.3.4'-Trioxyflavon, auf, eine Annahme, die durch den Nachweis dreier Hydroxylgruppen im Apigenin und der Bildung von Dialkylderivaten, die noch gelbe Natriumsalze geben, wesentliche Stütze fand.

In dem soeben erschienenen Heft 12 dieser Berichte veröffentlichten J. Czajkowski, St. v. Kostanecki und J. Tambor<sup>5)</sup> eine Synthese des Apigenins aus Phloracetophenontrimethyläther und Anisäureäthylester, welche der schönen Synthese des Chrysin von Emilewicz, St. v. Kostanecki und J. Tambor<sup>6)</sup> nachgebildet ist. Daraus ergibt sich mit aller Sicherheit die Identität des Apigenins mit 1.3.4'-Trioxyflavon, und es kommt Ersterem daher folgende Formel zu:



<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Würzburg 1867.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1121.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 71, 805.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 6, 884, 1160; 7, 888, 1485; 10, 176.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 33, 1988.

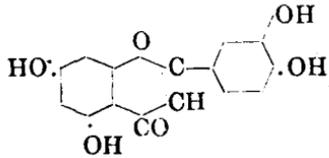
<sup>6)</sup> *ibid.* 32, 2448.

Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht nun meine frühere Beobachtung der Bildung von Protocatechusäure aus Apigenin in der Kalischmelze, die, wie oben erwähnt, A. G. Perkin ebenfalls gemacht hat. Perkin ist der Meinung, dass der Phenolrest des Apigenins bei höherer Temperatur durch Kali in den Brenzcatechinrest übergeführt werden kann, was aber ohne Analogie sein dürfte. Eine auf Beobachtung gegründete diesbezügliche Ansicht hat St. v. Kostanecki<sup>1)</sup> geäußert: er konnte nämlich durch Kochen von rohem Apigenin aus Apiin verschiedener Herkunft mittels Jodwasserstoffsäure das Apigenin reinigen; es bildete sich als Nebenproduct ein gebeizte Stoffe stark anfärbender Körper, und er schloss daraus, dass in der Petersilie neben Apiin »noch ein anderes Glykosid vorkommt, das den Protocatechusäurerest enthält, weil der ihm zu Grunde liegende Körper Beizen anfärbt«.

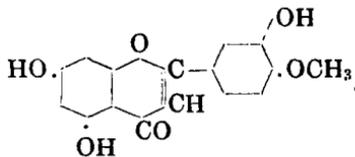
Für die Richtigkeit dieser Auffassung kann ich nun den experimentellen Beweis bringen. Es wurde in der That in der Petersilie und zwar in Stengel und Kraut dieser Pflanze neben Apiin noch ein zweites Glykosid aufgefunden, dessen Spaltungsproduct sich von Luteolin herleitet, also den Brenzcatechinrest enthält. Dieses Glykosid in reinem Zustande zu isoliren, ist zwar bei der eminenten Fähigkeit dieser Körper, in wässriger oder alkoholischer Lösung zu gelatiniren, nicht gelungen, dagegen konnte sein dem Apigenin entsprechendes Spaltungsproduct in reinem Zustande gewonnen und eingehend untersucht werden. Das neue Glykosid scheint mit der Jahreszeit in wechselnder Menge im Petersilienkraut enthalten zu sein. In einem Präparate, das ich vor einer Reihe von Jahren von Schuchardt in Görlitz bezog und das aus Petersilienkraut gewonnen war, machte es mindestens 50 pCt. des Glykosidgemenges aus, in dem Apiin, das ich mir selbst früher darstellte, scheint es in viel geringerer Menge enthalten gewesen zu sein. In der heutigen Handelswaare von E. Merck und Th. Schuchardt, welch' Letztere, wie mir die Firma mittheilte, aus Samen hergestellt ist, ist es nur in geringer Menge enthalten. Die aus dem Glykosidgemenge gewonnenen Spaltungskörper werden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt. Neben dem bei 347° schmelzenden Apigenin wurde so das dem neuen Glykosid entsprechende, bei 250° schmelzende Spaltungsproduct gewonnen. Es ist ein Luteolinmonomethyläther. Durch weitere Methylierung giebt es Producte, die auch aus dem Luteolin durch Methylierung entstehen, Trimethyluteolin und dessen Acetylderivat; andererseits lässt sich mittels Jodwasserstoffsäure nach Zeisel eine Methylgruppe abspalten, man erhält Luteolin, das durch seine Eigenschaften und Derivate charakterisirt wurde. Es blieb dann noch die Frage zu erledigen, wo

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1988.

das Methyl am Luteolinkern haftet. A. G. Perkin<sup>1)</sup> und Herzig<sup>2)</sup> haben für das Luteolin die Formel eines Oxyapigenins höchst wahrscheinlich gemacht:



Diese Formel steht in Uebereinstimmung mit dem sicheren Nachweis von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der alkalischen Spaltung des Luteolins durch Rochleder und Breuer<sup>3)</sup>. Leicht war zu entscheiden, dass das Methyl im Methylluteolin aus Petersilie nicht im Phloroglucinrest, sondern im Brenzcatechinrest enthalten ist. Bei der Spaltung mit concentrirter Kalilauge liefert Methylluteolin Phloroglucin. Das Methyl kann also nur im Brenzcatechinrest stehen. Als zweites wesentliches Product der Spaltung wurde ein Phenolketon erhalten, das mit dem anfangs erwarteten Acetovanillon nicht identisch ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 220° giebt es wie dieses Protocatechusäure. Es kann daher nur Acetoisovanillon vorliegen, das bis jetzt noch unbekannt ist. Wegen Materialmangel konnte zwar diese letztere Frage nicht endgültig entschieden werden, es geht aber aus den gemachten Beobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Methylluteolin folgende Formulirung<sup>4)</sup> hervor:



Mit dieser Formel stehen noch folgende Beobachtungen im Einklang. Die alkoholische Lösung des Methylluteolins färbt sich mit Eisenchlorid nicht wie Luteolin oder Acetobrenzcatechin und andere, bei denen die beiden Hydroxyle des Brenzcatechins frei sind, grün, sondern, wie Apigenin, schwarzbraun. Die Lösung in Alkalien gleicht an Intensität der Gelbfärbung viel eher der des Apigenins als der tiefgelben Lösung des Luteolins in Alkalien, und ganz so verhalten

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 206, 799.

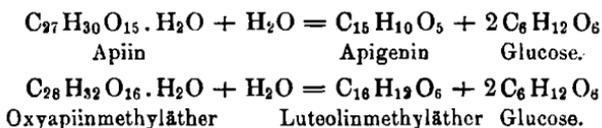
<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 17, 421; siehe auch das vortreffliche Werk von Hans Rupe: »Die Chemie der natürlichen Farbstoffe«. 1900. S. 77.

<sup>3)</sup> Wien. Acad. Ber. 54, 127; auch Journ. f. prakt. Chem. 94, 433.

<sup>4)</sup> Dieses Methylluteolin dürfte in nächster Beziehung zum Scoparin aus *Spartium Scoparium* stehen; cf. darüber A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. 15, 123; Chem. Centralbl. 1899, 126.

sich die drei Körper beim quantitativen Vergleich ihrer Färbekraft auf mit Thonerde gebeizter Wolle und Baumwolle. Apigenin und Methyluteolin differiren wenig in der Intensität der Färbung. Bei ersterem kann kaum von einer solchen gesprochen werden, Methyluteolin färbt etwas besser. Auf gebeizte Baumwolle ziehen sie äusserst schwach auf. Beide sind keine Farbstoffe; man kann mit keinem von beiden Körpern auch nur annähernd eine Färbung erzielen, wie sie der wirkliche Farbstoff, das Luteolin, z. B. auf Wolle in satten, gelben Tönen mit lebhafter Uebersicht liefert. Auch dieses Resultat steht mit der obigen Formel im Einklang, denn ein Methyluteolin, in welchem beide Brenzcatechinhydroxyle frei sind, müsste gleich dem Luteolin selber ein brauchbarer Beizenfarbstoff sein.

Das neue Glykosid der Petersilie ist daher als Oxyapiinmethyläther zu bezeichnen. Aus den Analysen, den quantitativen Bestimmungen der Spaltungskörper, dem physikalischen Verhalten des Apiins, das etwa 50 pCt. dieses Methyloxyapiins enthält, geht mit Sicherheit hervor, dass dieses durchaus analog dem Apiin constituiert ist. Wie das Apiin geht es unter Abspaltung von 2 Mol. Glucose<sup>1)</sup> in Methyluteolin über. Dabei ist zu bemerken, dass früher übersehen wurde, dass Apiin bei 100–120° 1 Mol. Wasser abgibt. Ebenso verhält sich das neue Glykosid. Die Formel des Apiins ist also nicht, wie bisher  $C_{27}H_{32}O_{16}$  zu schreiben, sondern in dieser Art:  $C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O$ . Damit werden die Spaltungen beider Körper, die früher auffallend waren, da auf Abspaltung von 2 Mol. Glucose die Aufnahme von nur 1 Mol. Wasser kam, leicht verständlich:

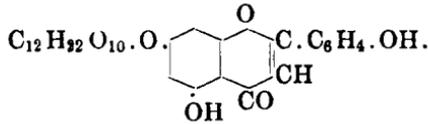


Die Aufklärung der Constitution des Luteolinmethyläthers lässt einige Schlüsse auf die Structur des Apiins zu. Bei der ganz ausserordentlich grossen Aehnlichkeit des Verhaltens beider Glykoside, des Apiins und des Oxyapiinmethyläthers, ist an der völligen Analogie ihrer Structur nicht zu zweifeln, d. h. bei beiden dürfte der Zuckerrest an einem und demselben Hydroxylsauerstoff haften. Dass dieser Zuckerrest der Rest eines Disaccharids ist, darf nach dem von Perkin<sup>2)</sup> kürzlich gelieferten Nachweis, dass durch Salpetersäure aus Apiin die beiden Zuckerreste nach einander unter Bildung eines Zwischenglykosids zwischen Apiin und Apigenin abgespalten werden, als sicher angenommen werden. Dem entsprechend dürfte der Zuckerrest nicht am

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 16, 44–45; Chem. Centralblatt 1900, 669.

<sup>2)</sup> Eine Methylpentose liegt hier, wie kürzlich Votocek nachwies, nicht vor. Böhm. Zeitschr. für Zuckerind. 1901, 24, S. 239.

Phenolhydroxyl des Apigenins haften, da dieses im Luteolinmethyläther methylirt ist. Es bleiben dann für den Zuckerrest die beiden Phloroglucinhydroxyle übrig, von denen wohl bei den stark gelb gefärbten alkalischen Lösungen des Apiins das in Stellung 3 des Flavonkerns stehende das substituirte ist, sodass Apiin wie folgt constituirt sein dürfte:



Ich habe die Absicht, in dieser Richtung das Apiin weiter zu bearbeiten. Es folgen die experimentellen Einzelheiten.

Als Ausgangsmaterial diente ein Apiin — es sei im Folgenden mit A bezeichnet — aus Petersilienkraut, das bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure direct ein Apigenin gab, das gegen 247—250° anfang zu schmelzen. Zum Vergleich dienten zwei Apiinsorten, die neuerdings von E. Merck und von Schuchardt-Görlitz bezogen waren. Das letztere Präparat war laut Angabe der Firma aus Samen dargestellt und lieferte ein auffallend reines Apigenin. Die Spaltungskörper dieser beiden Apiinsorten schmolzen sofort über 300°. Das Apigenin, das ich mir früher (1876) aus Apiin aus Petersilienkraut darstellte, schmolz ebenfalls sehr hoch, denn es sublimirte bei 292—295° unter Zersetzung, ohne bei dieser Temperatur zu schmelzen, höher habe ich es damals nicht erhitzt. Die verschiedenen Apiinsorten hatten fast gleichen Schmelzpunkt. Meine frühere Angabe des Schmelzpunkts von Apiin ist 228°, Apiin-Merck schmolz bei 227—228°, Apiin-Schuchardt bei 228°, und das Apiin mit der grossen Menge des neuen Glykosids bei 227—228°. Es hat im selben hohen Grade die Eigenschaft, in wässriger oder alkoholischer Lösung zu gelatiniren, wie die übrigen Apiinsorten<sup>1)</sup>. Apiin A und das neuerdings von Schuchardt-Görlitz bezogene Apiin B wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

Apiin A: 1.185 g Sbst. lufttrocken bei 100—120° getrocknet: 0.041 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>17</sub>. Ber. H<sub>2</sub>O 2.80.

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub>. Ber. H<sub>2</sub>O 2.94. Gef. H<sub>2</sub>O. 3.46.

0.138 g Sbst. bei 100—120° getrocknet: 0.264 lg CO<sub>2</sub>, 0.06 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1745 g Sbst. bei 100—120° getrocknet: 0.3375 g CO<sub>2</sub>, 0.077 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub>. Ber. C 53.84, H 5.17.

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.84, 54.86, » 4.83, 4.90.

<sup>1)</sup> Vielleicht eignet sich gelatinirte Apiinlösung als Nährboden für bacteriologische Zwecke.

Apiin B: 0.3045 g Subst. lufttrocken bei 100—120° getrocknet: 0.0115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub>. Ber. H<sub>2</sub>O 2.94. Gef. H<sub>2</sub>O 3.77.

0.109 g Subst. bei 100—120° getrocknet: 0.2215 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 55.41, » 5.14.

Apiin enthielt also lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 120° entweicht; weiteres Erhitzen auf 150° bewirkte keinen weiteren Gewichtsverlust. Der Kohlenstoffgehalt wurde bei beiden Apiinsorten etwas zu hoch gefunden, ebenso der Wassergehalt beim Trocknen, sodass man eine geringe weitere Zersetzung beim Trocknen annehmen darf. Bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure gaben Apiin A und B, ebenso Apiin Merck, 45—50 pCt. Spaltungsproduct (Nichtzucker, direct gewogen). Die Theorie verlangt für Apigenin aus Apiin 44 pCt. Dabei wurde wie folgt verfahren<sup>1)</sup>. 1 Theil Apiin, 100 Theile Salzsäure, spec. Gewicht 1.04, wurden 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anfangs tritt Lösung des Apiins ein, dann fällt Apigenin in gelben Flocken aus. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und gewaschen. 40 g Apiin A gaben, in dieser Weise behandelt, 20—21 g trocknes Spaltungsproduct. Nach 1/2-stündigem Kochen mit 500 ccm Alkohol wurde abfiltrirt. Es blieb ein nicht weiter untersuchter, brauner Rückstand, der 3 g wog. Das Filtrat wurde nach der vortrefflichen Methode von A. G. Perkin<sup>2)</sup> mittels alkoholischer Lösung von Bleiacetat gereinigt. Das zuerst sich abscheidende krystallinische Pulver schmolz bei 248—250° und betrug etwa 8 g. Aus dem Filtrat hiervon wurden noch 2 Fractionen gewonnen; die erste, 4 g, fing an zu schmelzen gegen 250°, war aber bei 290° noch nicht klar zusammengeschmolzen, die letzte Portion (4.5 g) wurde gegen 260° weich und ist ebenfalls bei 290° noch nicht geschmolzen. Die erste Fraction (8 g) wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, der zuerst krystallisirende Theil, kleine Nadeln, etwa 5 g, schmolz scharf bei 250°, während aus der Mutterlauge noch zwei Portionen zu je 1 g isolirt werden konnten, von denen die erste einen etwas höheren Schmelzpunkt besass, die letzte über 280° schmolz. Während die bei 250° schmelzende Fraction, ungefähr 5 g, zu folgenden Versuchen diente, wurde alles Uebrige nach v. Kostanecki's Methode der Reinigung des Apigenins mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.97, behandelt.

Der bei 250° schmelzende Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, besser in verdünntem, nicht ganz unlöslich in Aether, er löst sich in concentrirter Schwefelsäure gelb mit schwach grüner Fluorescenz (die Farbe verändert sich nicht beim Erwärmen), löst sich in Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak ähnlich dem Apigenin

<sup>1)</sup> cf. auch v. Kostanecki, diese Berichte 33, 1996.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 71, 805.

und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Färbung. Folgende Analyse bezieht sich auf bei 100—120° getrocknetes Material.

0.163 g Sbst.: 0.386 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.095 g Sbst.: 0.225 g CO<sub>2</sub>, 0.0360 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.00, H 4.00.  
Gef. » 64.58, 64.58, » 4.05, 4.21.

Die Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung ergab:

0.123 g Sbst.: 0.102 g JAg.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 10.33. Gef. CH<sub>3</sub>O 10.89.

Zur Acetylierung wurde nach der gewöhnlichen Methode, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, zur Benzoylierung nach Schotten-Baumann verfahren.

Triacetylderivat: farblose, concentrisch gruppirte Nadeln aus Alkohol (ziemlich schwer löslich) oder aus Benzol (leicht löslich). Schmp. 195°.

0.093 g Sbst.: 0.212 g CO<sub>2</sub>, 0.053 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61.97, H 4.22.  
Gef. » 62.16, » 4.18.

Tribenzoylderivat, feine Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol. Schmp. 235°.

0.1055 g Sbst.: 0.1815 g CO<sub>2</sub>, 0.04 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 72.54, H 3.92.  
Gef. » 72.76, » 4.21.

Bei der Methylierung wurde des Vergleiches halber in derselben Weise verfahren, wie A. G. Perkin<sup>1)</sup> die Methylierung des Luteolins ausführte. Man erhält ein Methylderivat (Ausbeute schlecht), das nach Schmp. 185—189° und Verhalten identisch ist mit Perkin's Luteolintrimethyläther (Schmp. 191—192°). Obwohl es in ätherischer Lösung, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, diese nicht mehr gelb färbt, färbt es sich doch, in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat versetzt, intensiv gelb und giebt diesem Natriumsalze entsprechend beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat, das in concentrisch gruppirten Nadeln aus Alkohol krystallisiert, die bei 174° schmelzen (Acetyltrimethyluteolin, Schmp. 174—175°). Die alkoholische Lösung dieses Körpers fluorescirt stark bläulich, entsprechend der gleichen Beobachtung Herzig's<sup>2)</sup> beim Acetyltriäthyluteolin.

Das Resultat der Untersuchung des neuen Spaltungskörpers aus Apin A war daher: Der Körper besitzt die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, er enthält eine Methoxylgruppe und ausserdem drei Hydroxylgruppen: C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ist also abzuleiten von einem Körper C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Er steht nach dem Verhalten der Methylierungs-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 211, 799.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 14, 422.

producte in Beziehung zum Luteolin, welchem letztere Formel zukommt.

Damit in Uebereinstimmung stand die Beobachtung v. Kostanecki's, nach welcher unreines Apigenin bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure einen Beizen stark anfärbenden Farbstoff liefert. In der That zeigte das Product, das durch längeres Kochen des Körpers  $C_{15}H_{12}O_6$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) erhalten wurde, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Eigenschaften, die an seiner Identität mit Luteolin kaum einen Zweifel liessen. Es krystallisirt in gelblichen, concentrisch gruppirten, kleinen Nadeln (Schmp. 326—328°), seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; es löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich tiefgelb und löst sich gelb, mit Natriumamalgam giebt es wie Morin und auch Apigenin eine Purpurfarbe. Mit diesem Körper identisch ist das Product, das durch Behandlung der nicht scharf bei 250° schmelzenden Theile der Spaltungskörper des Apiins A mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Zu diesem Zwecke wurden sie 1 Stunde mit einem Gemisch gleicher Raumtheile Jodwasserstoffsäure (1.96) und Eisessig auf 130° erhitzt, dann in schwefligsäurehaltiges Wasser eingegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weitaus grösste Menge fiel als krystallinisches Pulver aus und zeigte sich identisch mit Apigenin (Acetylderivat, Schmp. 180°). Das beim Verdunsten der Mutterlauge allmählich krystallinisch sich ausscheidende Material wurde wieder durch Krystallisation getheilt und der zuletzt ausfallende Körper, Schmp. 324°, bei 150° getrocknet, analysirt. Er ist identisch mit Luteolin.

0.08 g Sbst.: 0.188 g  $CO_2$ , 0.028 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 64.08, » 3.88.

Tetracetylderivat, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, farblose, lange Nadeln, werden bei 212° weich, schmelzen aber erst klar bei 220—222°. (Tetracetyluteolin: Perkin 213—215°, Herzig 221—225°.)

0.1135 g Sbst.: 0.255 g  $CO_2$ , 0.04 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 61.26, » 3.91.

Das Tetrabenzoylderivat, gewonnen durch 1½-stündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° im Oelbad, krystallisirte nach öfterem Auskochen mit Alkohol aus Benzol in lockeren, weissen Krystallmassen (Perkin<sup>1)</sup>) giebt für das Aussehen seines Tetrabenzoylluteolins an: a spongy mass of colourless needles; Schmp.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 206, 799.

200—201°). Es erweicht auffallender Weise zwischen 130—140°, wird dann wieder fest und schmilzt klar ziemlich scharf bei 200°.

Die Spaltung des Methyluteolins aus Apiin A wurde wie folgt ausgeführt: 1 g des Körpers wurde mit 30 ccm 35-procentiger Kalilauge zwei Stunden gekocht, dann verdünnt, angesäuert, mit Aether extrahirt (A), die ausgeätherte, wässrige Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, nochmals mit Aether extrahirt, der Aether sehr stark concentrirt und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Aus Wasser krystallisirte in wenig gefärbten, glänzenden Platten: Phloroglucin [Schmp. 215—217°; Krystalle verwittern beim Erwärmen; schmeckt süss, dunkelviolette Färbung mit Eisenchlorid, Vanillin- und Spahn-Reaction und Ueberführung in Phloroglucincarbonsäure nach Will<sup>1)</sup>]. Oben erwähnte Aetherlösung A wurde verdunstet und hinterliess als Rückstand zweierlei Arten von Krystallen: kleine Mengen in Wasser schwer löslicher, rosettenförmig geordneter Nadeln und grössere Mengen bräunlich gefärbter, derber Prismen.

Die Krystallmasse wurde mit Natriumcarbonat aufgenommen und die braune Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ausgeätherte Lösung gab nach dem Ansäuern an Aether wenig einer über 200° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Säure ab. Der ätherische Auszug der mit Natriumcarbonat versetzten Lösung hinterliess ein durchaus farbloses Oel, das zu grossblättrigen Massen erstarrte. Es schmolz direct bei 88°, gab kaum eine Färbung mit Eisenchlorid, war ziemlich löslich in Wasser und krystallisirte daraus in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 94—95°. Gab mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Phenylhydrazon und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat bei 200° eine Säure, die mit Eisenchlorid in wässriger Lösung sich intensiv blaugrün färbte und ferner jene für Protocatechusäure so charakteristischen Farbenercheinungen zeigte, die auftreten, wenn man zu der schwach alkalischen Lösung der Säure einen Tropfen Eisenchlorid zufließen lässt. Wegen der Verschiedenheit des Schmelzpunktes und dem Fehlen einer Färbung mit Eisenchlorid darf man wohl dieses Keton für verschieden halten von Acetovanillon. Schmp. 115°. Wahrscheinlich liegt Acetoisovanillon vor.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1323.