

gebildeten Ammoniaks kocht, das Baryum mit Schwefelsäure genau entfernt, das Filtrat mit Knochenkohle entfärbt und auf dem Wasserbade so lange eindampft, bis es dickflüssig wird, und dann in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, so erstarrt es allmählich vollständig zu einer krystallinischen Masse. Abgesehen davon, dass Letztere einige Grade tiefer schmilzt, nämlich bei 189—190°, was der ungenügenden Reinheit der sehr kleinen, nicht wieder umkrystallisirten Substanzmenge zuzuschreiben ist, besitzt sie alle Eigenschaften der Trimethylentetracarbonsäure von Schacherl<sup>1)</sup> und Buchner<sup>2)</sup>. Die Analyse der Säure und des Calciumsalzes ergab Folgendes:

0.3796 g Sbst.: 0.0540 g H<sub>2</sub>O (100°).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.17. Gef. H<sub>2</sub>O 14.20.

0.2328 g Sbst.: 0.1780 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ca<sub>2</sub> + 3½ H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 22.41. Gef. Ca 22.48.

Somit ist die Auffassung der Substanz als Trimethylenderivat gerechtfertigt.

Messina, August 1901. Universitätslaboratorium.

#### 548. Martin Freund und Ludwig Mai: Beitrag zur Kenntniss des Artemisins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 29. October 1901.)

In dem »Bericht über das Jahr 1894« der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt findet sich eine Originalmittheilung<sup>3)</sup> über einen als »Artemisin« benannten Körper von der Formel C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, welcher in dem Samen von *Artemisia maritima* enthalten ist.

Wir haben mit dieser Substanz schon vor längerer Zeit einige Versuche unternommen, in der Hoffnung, ihre Beziehungen zu dem nur um ein Sauerstoffatom ärmeren Santonin, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, ermitteln zu können. Ueber die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung ist in der Frankfurter chemischen Gesellschaft Bericht erstattet worden, und ein Referat darüber ist in der Chemiker-Zeitung<sup>4)</sup> erschienen. Diese Notiz scheint aber übersehen worden zu sein, denn in dem soeben erschienenen Heft 17 des Centralblattes<sup>5)</sup> befindet sich ein Auszug über eine in den *Atti R. Accad. dei Lincei* Roma erschienene Arbeit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 229, 89 [1885].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 284, 197 [1895].

<sup>3)</sup> Vergl. Chem. Centralblatt 1895, I, 436.    <sup>4)</sup> Jahrgang 1898, 203.

<sup>5)</sup> 1901, II, 937.

von P. Bertolo, in welcher u. a. auch einige der von uns bereits mitgetheilten Versuche beschrieben sind. Wir möchten deshalb mit der Veröffentlichung unserer Resultate an dieser Stelle nicht länger zögern.

Wie das Santonin, so ist auch das Artemisin ein Lacton; es löst sich beim Erwärmen in wässrigen Alkalien und in Baryumhydroxydlösung unter Bildung der entsprechenden Salze einer einbasischen Säure. Die auf Lakmus neutral reagirende Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen weissen und mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag. Das Silbersalz wurde durch Umsetzung mit Jodmethyl in den Artemisinsäureester übergeführt. Durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure wurde die Abwesenheit von Methoxygruppen im Artemisin festgestellt; auch bei der Zinkstaubdestillation verhält es sich ähnlich dem Santonin.

#### Artemisinsaures Silber, $C_{14}H_{19}O_3 \cdot CO_2 \cdot Ag$ .

Erwärmt man Artemisin (10 g) ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade mit einer Lösung von Baryumhydroxyd (7 g) in 100 ccm Wasser, so tritt völlige Lösung ein. Durch Einleiten von Kohlensäure wird der Ueberschuss an Baryt ausgefällt; das Filtrat liefert mit Silbernitrat das Silbersalz, welches in heissem Wasser löslich ist. Es krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, die es schon im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

$C_{15}H_{19}O_5 Ag \cdot 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.51. Gef.  $H_2O$  8.6.

$C_{15}H_{19}O_5 Ag$ . Ber. Ag 27.9. Gef. Ag 27.56.

#### Artemisinsäuremethylester, $C_{14}H_{19}O_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

Der Ester wurde aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl im Druckrohr bei 100° dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Er schmilzt unter Aufschäumen bei 180°.

0.1790 g Sbst.: 0.4263 g  $CO_2$ , 0.1232 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{22}O_5$ . Ber. C 65.31, H 7.48.

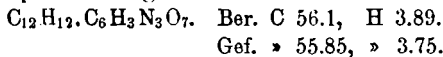
Gef. » 64.95, » 7.65.

Beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure wird Artemisin zurückgebildet.

#### Destillation über Zinkstaub.

Bei der Destillation, welche im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde, wurden circa 35 pCt. vom Gewicht des Artemisins als öliges Destillat erhalten, aus welchem durch mehrfaches Fractioniren über Natrium ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 264° sich isoliren liess. Bei etwa derselben Temperatur siedet das Dimethylnaphtalin, welches von Cannizzaro und seinen Mitarbeitern aus Santonin und verschiedenen Derivaten desselben gewonnen worden ist. — Nichtsdestoweniger

scheinen beide Producte nicht identisch zu sein; denn unser Kohlenwasserstoff lieferte, mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung behandelt, orangefarbene Nadeln, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmp.  $119^{\circ}$  zeigten.



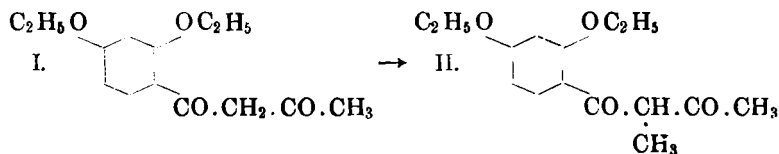
Das Pikrat des aus Santonin erhaltenen 1.4-Dimethylnaphthalins schmilzt dagegen bei  $139^{\circ}$ , wie wir selbst nochmals an einem Präparate, das uns Hr. Cannizzaro gütigst übersandte, zu constatiren Gelegenheit hatten.

Dagegen liefert das sogenannte  $\beta$ -Dimethylnaphthalin, welches Emmert und Reingruber<sup>1)</sup> aus dem Theer isolirt haben und welches ebenfalls bei  $264^{\circ}$  siedet, ein Pikrat, dessen Schmp. bei  $118^{\circ}$  angegeben wird und mit welchem unser Abbauprodukt vielleicht identisch ist.

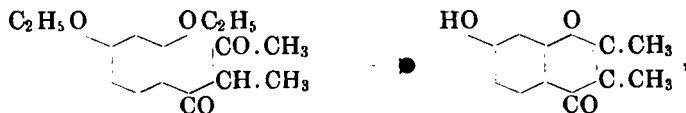
#### 549. St. v. Kostanecki und A. Ró<sup>z</sup>ycki: Ueber $\alpha$ -Aethyl-luteolin.

(Eingegangen am 29. October 1901.)

Vor Kurzem haben Kostanecki und Lloyd<sup>2)</sup> gezeigt, dass das 2.4-Diäthoxy-benzoylacetone<sup>3)</sup> (I) beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat eine C-Methylverbindung liefert, indem das 2.4-Diäthoxy-benzoyl-Methylacetone (II) entsteht:



Da das letztere  $\beta$ -Diketon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Oxy- $\alpha, \beta$ -dimethylchromon übergeht:



so ist hier ein Weg gefunden worden, auf dem sich  $\alpha$ -Alkylchromone wohl ganz allgemein darstellen lassen werden.

Um nun zu sehen, ob die gefundene Methode auch für die Darstellung von  $\alpha$ -Alkylflavonen anwendbar sei, haben wir das zum

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 211, 368 [1882].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2492 [1901].

<sup>3)</sup> Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].