

Studien über Quercetin und seine Derivate

XII. Abhandlung

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Luteolin.

In dem Momente, wo vom Chrysin und Fisetin aus die Constitution der dem Quercetin verwandten Pflanzenfarbstoffe aufgeklärt war, konnte man für die nächste Zeit die Klarstellung der Strukturverhältnisse einer Reihe von gelben Pflanzenfarbstoffen erwarten. Einigen der einschlägigen Verbindungen sind schon Formeln mit C_{15} zuerkannt worden, wie z. B. dem Luteolin, bei anderen war es zweifelhaft, ob ihnen Formeln mit C_{13} oder mit C_{15} zukommen, wie z. B. beim Morin. Es ist daher begreiflich, dass ich mich sehr bald dem Studium des Luteolins zugewendet habe. Die Arbeit konnte nur langsam vor sich gehen, weil es jetzt sehr schwer ist einen reinen Wau-Extract zu erhalten, und weil weiterhin der Gehalt des Extractes an Luteolin ein sehr geringer ist, so dass man mehrere Kilogramm Extract verarbeiten muss, um einige Gramm Luteolin zu erhalten.

Unterdessen ist in der Methodik der Untersuchung dieser Körper ein Fortschritt zu verzeichnen, indem A. G. Perkin¹ die Verbindungen dieser Farbstoffe mit den Halogenwasserstoffsäuren und der Schwefelsäure zur Bestimmung der Moleculargrösse der Verbindungen verwendet hat. Dies geschah mit gutem Erfolg beim Quercetin, Fisetin, Rhamnetin und Rhamnazin.

¹ Transact. of the chemic. Soc., 1895, 649.

Perkin¹ hat dann auch weiterhin diese Methode beim Luteolin angewendet, wobei er Resultate erhielt, die mit der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ in Einklang gebracht werden können. Ausserdem hat er, den von mir bei den anderen Farbstoffen eingeschlagenen Weg verfolgend, das Luteolin weiter untersucht und stellte es als wahrscheinlich hin, dass es sich vom Fisetin nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Pheno- γ -Pyronring unterscheidet.

In einer kurzen Notiz in den Berl. Ber. konnte ich² die Angaben von Perkin in Bezug auf das Acetyluteolin bestätigen. Nur im Schmelzpunkt war eine kleine Differenz, indem ich denselben bei 223—226° fand, während Perkin 213—215° angibt. Seither habe ich wiederholt den Schmelzpunkt dieses Derivates bestimmt und ihn immer zwischen 221—225° gefunden. Ich lasse nun die von mir bei der Analyse des Acetyluteolins erhaltenen Zahlen hier folgen.

- I. 0·2482 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5504 g Kohlensäure und 0·0908 g Wasser.
- II. 0·2220 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4910 g Kohlensäure und 0·0825 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$
C	60·47	60·32	60·52
H	4·06	4·12	3·96

Entgegen der alten Angabe von Rochleder, wollte Perkin gefunden haben, dass bei der Zersetzung mit Alkalien kein Phloroglucin entsteht. Ich konnte hingegen mittheilen, dass die Reactionsproducte beim Zersetzen mit Alkalien nach dem Entfernen der Protocatechusäure die Phloroglucinreaction liefern.

Des Weiteren machte ich darauf aufmerksam, dass das als gelbe Verbindung beschriebene Tetramethylderivat nach unseren Erfahrungen nicht gelb gefärbt sein dürfte, dass hin-

¹ Transact. of the chemic. Soc., 1896, März-Heft.

² Berl. Ber., XXIX., 1013.

gegen, wenn dasselbe trotz jeder Reinigung gelb bleiben sollte, man es wahrscheinlich mit einem Trimethylderivat zu thun haben wird, welches ein weisses Trimethylmonoacetylderivat liefern müsste.

Wie ich nun aus dem Berichte der Chemiker-Zeitung¹ über die Sitzung der Chemic. Society in London vom 7. Mai ersehe, hat Herr A. G. Perkin neuerdings über Luteolin berichtet, und meine Beobachtungen und Voraussetzungen vollkommen bestätigt gefunden. Das Äthylluteolin ist zwar gelb, aber es entspricht in seiner Zusammensetzung einem Triäthylderivat, und liefert demgemäss ein weisses Triäthylmonoacetyl-luteolin. Das Triäthylluteolin zersetzt sich in Diäthylprotocatechusäure und einem Körper, der die Phloroglucinreaction gibt.

Unterdessen ist das Studium des Äthylluteolins auch bei mir so weit gediehen, dass ich bis auf die Zersetzung mit Kali alle Angaben von Perkin bestätigen kann. Letztere konnte ich wegen Mangels an Material bis jetzt noch nicht studiren.

Was nun die Darstellung des Äthylluteolins betrifft, so bin ich dabei genau so vorgegangen, wie bei sämtlichen bisher studirten Körpern dieser Gruppe. Mit Rücksicht auf die geringe Menge, die mir zur Verfügung stand, habe ich die Reinigung des Äthylluteolins durch das Acetyläthylderivat vorgenommen, weil letzteres eine grössere Kystallisationsfähigkeit zeigte und in Alkohol schwer löslich war. Das rohe Äthylluteolin wurde also zuerst in das Acetylderivat umgewandelt, dieses gereinigt und aus dem reinen Acetyläthylproduct durch Verseifung das Äthylderivat dargestellt.

Triäthylmonoacetyluteolin.

Dieses auf gewöhnliche Weise aus dem rohen in Alkali unlöslichen Äthylderivat dargestellte Product ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen irrisirenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt constant bei 183—185° liegt. Die Substanz zeigt im Zustande grösster Reinheit eine starke blaue Fluorescenz, wobei die Lösung im durchfallenden Licht farblos ist.

¹ Chemiker-Zeitung, 1896, 429.

- I. 0·2300 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5650 g Kohlensäure und 0·1189 g Wasser.
 II. 0·1983 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3264 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_6O_6(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$
C	66·99	—	66·99
H	5·74	—	5·82
C_2H_5O	—	31·60	32·76

Die Verseifung nach der Restmethode von Liebermann¹ ergab folgendes Resultat:

- I. 1·0302 g bei 100° getrocknetes Acetyläthylluteolin gaben 0·9223 g bei 100° getrocknetes Äthylluteolin.
 II. 0·9711 g bei 100° getrocknetes Acetyläthylluteolin gaben 0·8731 g bei 100° getrocknetes Äthylluteolin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	$C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$ (Äthylluteolin)
$C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$ (Äthylluteolin)	89·52	89·90	89·80

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die Molekulargröße des Acetyläthylluteolins zu 408, während die Formel $C_{15}H_6O_6(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$ 412 verlangt. Diese Methode ist durch meine Resultate bei den Quercetinderivaten genügend erprobt und ihre Anwendung beim Luteolin war schon deshalb nicht unnötig, weil gerade hier die Bestimmung der Molekulargröße von Perkin mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, insofern als nämlich die Verbindungen des Luteolins mit den Halogenwasserstoffsäuren Krystallwasser enthalten sollen, welches anderweitig nicht nachgewiesen werden konnte.

Triäthylluteolin.

Das durch Verseifung des Acetyläthylderivates erhaltene Äthylproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden compacte gelbliche Nadeln vom

¹ Berl. Ber. XVII, 1680 und Monatshefte für Chemie, IX, S. 537.

Schmelzpunkt 140—143° (Perkin 131—132°). Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat.

- I. 0·2047 g Substanz gaben 0·5088 g Kohlensäure und 0·1163 g Wasser.
- II. 0·2730 g Substanz gaben 0·6813 g Kohlensäure und 0·1512 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$
C	67·78	68·06	68·10
H	6·31	6·15	5·96

Nachdem nun die Formel mit $C_{15}H_{10}O_6$ sichergestellt zu sein scheint, die vollkommene Analogie mit den Flavonderivaten vorhanden ist und die Zersetzung mit Alkalien Protocatechusäure und Phloroglucin liefert, hätte ja das Aufstellen einer Constitutionsformel keine Schwierigkeit und damit könnte ich das Studium des Luteolins abschliessen. Ich muss mir aber noch vorbehalten, auf den Gegenstand zurückzukommen, weil das oben beschriebene Triäthylmonoacetyluteolin nicht die einzige Verbindung war, die ich beim Äthyliren und nachherigem Acetyliren des Luteolins erhalten habe. Ob nun dieses Nebenproduct vom Luteolin derivirt oder nicht und ob dementsprechend in dem reinen Wau-Extract neben einem Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ (Luteolin) noch ein zweiter gelber Farbstoff vorkommt oder nicht, müssen weitere Versuche entscheiden, die ich vorläufig nicht ausführen konnte.

Inwieweit meine Beobachtungen auch in dieser Richtung mit denen von Perkin übereinstimmen, konnte ich aus dem Berichte der Chemiker-Zeitung nicht ersehen, da von einem Nebenproduct beim Äthyliren dort nichts erwähnt ist.

Fisetinsulfosäure.

Durch Verseifen des Diäthyleuxanths, einerseits mit alkoholischem Kali, andererseits mit Schwefelsäure, habe ich seinerzeit¹ die beiden isomeren Monoäthyleuxanthe erhalten können. Der eine Monoäther war gelb und in Kali unlöslich, während der andere in Alkalien sich ganz leicht löste und

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 187.

vollkommen weiss erhalten werden konnte. Die Dialkyleuxanthone sind weiss und vollkommen älylirt und es sind daher denselben in der Quercetinreihe nur die Tetraalkylfisetine vollkommen an die Seite zu stellen. Die Verseifung mit Alkali liess sich beim Tetraäthylfisetin nicht ausführen, weil sich dabei, wie ich gezeigt habe,¹ das Tetraalkylfisetin in Dialkylfisetol und Dialkylprotocatechusäure zersetzt. Ich habe daher die Verseifung mittelst concentrirter Schwefelsäure versucht, welche eine vollkommene Zersetzung und die Bildung von Fisetinsulfosäure als Resultat ergab.

Diese Substanz wird am besten erhalten, wenn man das mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzte Alkylfisetin 3—4 Stunden am Wasserbad erhitzt und dann mit Eisessig versetzt. Es scheidet sich dann ein gelber Körper aus, der abgesaugt wird und durch Auflösen in Alkohol und Fällen mittelst Eisessig gereinigt werden kann. Man bekommt so eine in schönen gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche in Wasser und Alkohol sich leicht auflöst, während sie in Äther unlöslich ist. Ein Schmelzen konnte bis 300° nicht beobachtet werden. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Reaction, welche mit einer Sodalösung dieselben Nuancen liefert wie bei der Farbenreaction des Brenzcatechins oder der Protocatechusäure.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

- I. 0·2442 g Substanz gaben 0·4413 g Kohlensäure und 0·0606 g Wasser.
 II. 0·2372 g Substanz gaben 0·4282 g Kohlensäure und 0·0560 g Wasser.
 III. 0·3069 g Substanz gaben 0·1928 g Schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_9O_6(HSO_3)$
	I	II	III	
C	49·28	49·23	—	49·20
H	2·75	2·62	—	2·73
S	—	—	8·63	8·74

Die Äthoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat.

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, S. 203.

Es ist selbstverständlich, dass ich dieselbe Substanz auch aus dem Fisetin selbst dargestellt habe. Die Reinigung musste immer durch Ausfällen mit Eisessig geschehen, weil die Substanz, sowohl mit Blei- als auch mit Baryumsalzen Niederschläge liefert.

Morin und Maclurin.

Ich habe seinerzeit schon darauf aufmerksam gemacht,¹ dass die Constitution des Morins aufgeklärt sein wird, wenn man die Wahl zwischen beiden in Betracht kommenden Formeln $C_{15}H_{10}O_7$ und $C_{13}H_{10}O_6$ getroffen haben wird. Hierauf abzielende Versuche habe ich mir vorbehalten, allein dieselben lieferten bis vor einiger Zeit kein genügend sicheres Resultat, weil die von mir dargestellten Derivate entweder gar nicht, oder nur schlecht krystallisiren.

Seitdem hat Perkin² die schon von mir als wahrscheinlichere Formel bezeichnete mit $C_{15}H_{10}O_7$ durch Darstellung und Analyse der Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren wesentlich gestützt.

Perkin hat übrigens neuerdings³ die Alkylacetylderivate des Morins zu studiren begonnen. Das Studium dieser Verbindungen, speciell beim Morin, habe ich mir im Laufe der letzten zwei Jahre wiederholt⁴ vorbehalten und ausserdem ist dieser Weg ja wesentlich ein Theil der von mir beim Studium der Flavonderivate angewandten Methodik.

Diese Bemerkungen sollen trotzdem nur den Zweck haben, mir das Recht zu wahren, meine Versuche weiter fortzusetzen und mich gelegentlich über die Constitution des Morins endgiltig zu äussern.

Von allen bisher genügend untersuchten ähnlichen Pflanzenfarbstoffen wäre also eigentlich nur das Maclurin mit den Flavonderivaten nicht in Relation zu setzen. Dagegen spricht vorläufig einzig und allein die von Ciamician und Silber⁵

¹ Monatshefte für Chemie, 1894, 581.

² Transact. of the chem. Soc., 1895, 649.

³ Chemiker-Zeitung, 1896, 429.

⁴ Monatshefte für Chemie, 1894, 581 und Berl. Ber., 1896, 1014.

⁵ Berl. Ber. XXVII, 1627.

ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung, welche einen mit dem aus der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ gerechneten sehr gut übereinstimmenden Werth ergab. (Ber. 262; Gef. 267.)

Maclurin zeigt aber, wie Ciamician und Silber nachgewiesen haben, die sehr interessante und merkwürdige Eigenschaft, sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Wasseraustritt zu condensiren und dabei einen Körper zu liefern, der zwei Kohlenstoffatome mehr enthält, so dass wir also wieder zu einem Körper mit C_{15} gelangen würden. In der That müsste der aus dem Maclurin entstehende Körper nach Ciamician und Silber die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ besitzen und wäre daher isomer mit dem Fisetin und Luteolin.

Das genaue und ausführliche Studium dieser Condensation und des dabei entstehenden Körpers haben die Herren Autoren mir gütigst überlassen, wofür ich ihnen hiemit meinen Dank abstatte.

Ich will mich vorläufig in keine theoretischen Discussionen einlassen und will nur an die Herren Fachgenossen das Ersuchen richten, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.
