

Macht man die Lösungen mit Soda alkalisch, so fällt, da unter diesen Bedingungen aus hydroxylaminmonosulfosaurem Kalium Hydroxylamin entsteht, das Diazoimid zusammen mit Anilin oder Toluidin¹⁾ aus.

Mülhausen i. Els. Chemie-Schule.

565. St. v. Kostanecki, A. Różycki und J. Tambor:
Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 26. November.)

Der im Wau (*Reseda luteola*) enthaltene gelbe Farbstoff wurde im Jahre 1832 von Chevreul²⁾ isolirt und mit dem Namen Luteolin belegt. Alsdann haben Moldenhauer³⁾, Schützenberger und Paraf⁴⁾, Rochleder und Breuer⁵⁾, sowie Hlasiwetz und Pfaundler⁶⁾ das Luteolin weiter untersucht.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Luteolin besitzt die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ (Moldenhauer), $C_{12}H_8O_5$ (Schützenberger und Paraf), $C_{15}H_{10}O_6$ (Hlasiwetz und Pfaundler).

2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es nach Rochleder und Breuer: Phloroglucin (Nachweis durch Krystallform, Geschmack, Eisenchloridreaction, Analyse) und Protocatechusäure (Nachweis durch Eisenchloridreaction, Analyse).

In neuerer Zeit (1896) haben A. G. Perkin⁷⁾ und Herzig⁸⁾ Arbeiten über das Luteolin veröffentlicht.

Es ist das Verdienst Perkin's, die Richtigkeit der Hlasiwetz'schen Formel für das Luteolin bewiesen zu haben. Er stellte ferner fest, dass beim Acetyliren des Luteolins eine Tetraacetylverbindung entsteht. Seine übrigen Ermittlungen über das Luteolin waren aber anfangs unrichtig und wurden durch das Eingreifen Herzig's verbessert.

¹⁾ Vergl. J. Mai, diese Berichte 25, 372.

²⁾ Journ. de Chimie méd., Bd. 6, 157 (Berz. Jahresb. 11, 280).

³⁾ Ann. d. Chem. 100, 180.

⁴⁾ Bull. soc. chim. I. Série, 1861, 18.

⁵⁾ Wiener Acad. Ber. 54 (2. Abth.), 127 (Zeitschr. f. Chemie 1866, 602)

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. 94, 94.

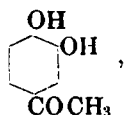
⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 206 und 799.

⁸⁾ Diese Berichte 29, 1013 und Monatshefte f. Chemie 17, 421.

Das Studium der Alkylderivate des Luteolins ergab, dass das Luteolin gelbe Trialkylderivate liefert, welche beim Acetyliren in weisse Trialkylmonoacetylproducte übergehen. Beim Aethyliren des Luteolins erhielt Herzig neben dem Triäthyläther noch eine zweite, farblose Verbindung, die sich bei näherer Untersuchung¹⁾ als Luteolintetraäthyläther erwies.

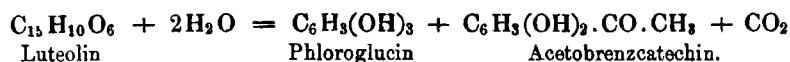
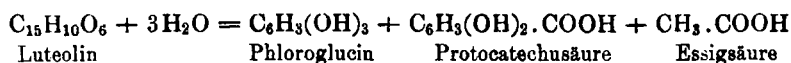
Auf Grund der Aehnlichkeit des Luteolins mit den Farbstoffen der Flavongruppe und unter Berücksichtigung der von Rochleder und Breuer ermittelten Spaltungsproducte, ertheilte Perkin dem Luteolin die Formel des 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavons.

Vor Kurzem, als wir bereits das synthetische Luteolin, allerdings nicht in ganz reinem Zustande, in den Händen hatten, hat Perkin²⁾ eine dritte Mittheilung über das Luteolin publicirt, in der er angiebt, dass durch mässige Einwirkung von Kalihydrat Acetobrenzcatechin,



entsteht. Wenn Perkin diese Thatsache als eine Bestätigung der für das Luteolin angenommenen Formel ansieht, so ist das folgendermaassen zu verstehen.

Perkin nimmt offenbar an, dass die Spaltung des Luteolins ganz analog derjenigen des Chrysin nach folgenden Gleichungen stattfindet:



Wenn nun das Luteolin neben Phloroglucin

einerseits: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2.\text{COOH} + \text{CH}_3.\text{COOH}$,

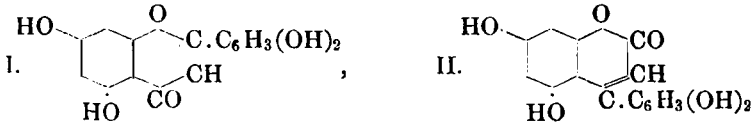
andererseits: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2.\text{CO}.\text{CH}_3 + \text{CO}_2$

ergiebt, so spricht dies für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Luteolin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist. (Vergl. Kostanecki: Ueber das Chrysin, diese Berichte 26, 2903). Dieser Anschauung tragen zwei Formeln für das Luteolin Rechnung, zu denen man in ungezwungener Weise gelangt, wenn man die Formeln

¹⁾ Diese Berichte 30, 656.

²⁾ Proceedings Chem. Soc. 15, 242.

des Phloroglucins und der 3,4-Dioxy-Benzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Wassermoleküle mit einander combinirt:



Beide Formeln enthalten vier Hydroxylgruppen, erklären also die Existenz einer Tetraacetylverbindung.

Wegen der Aehnlichkeit des Luteolins mit den Flavonfarbstoffen konnte man die Formel I vorziehen, indessen blieb die Formel II doch nicht ganz ausgeschlossen, indem beim Luteolin die Analogie mit den Oxyflavonen und Oxyxanthonen weniger scharf dargelegt wurde, als es beim Chrysin und Apigenin der Fall gewesen war. Das Luteolin liefert in Analogie mit solchen Oxyflavonen und Oxyxanthonen, die eine Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zu dem Carbonyl enthalten, einen gelb gefärbten Triäthyläther, daneben aber entsteht abnorm der Tetraäthyläther.

Eine gewichtige Stütze für die in Rede stehende Analogie wäre die Feststellung gewesen, ob der Luteolintriäthyläther ein schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz liefert, aber diese Angabe fehlt sowohl in den Arbeiten Perkin's als auch Herzig's.

Durch die Synthese des Luteolins ist heute die Richtigkeit der Formel I erwiesen.

Wir sind zum Luteolin auf ganz analoge Weise gelangt, wie Emilewicz, Kostanecki und Tambor¹⁾ zum Chrysin. Die Ausarbeitung der Synthese dauerte länger als vorausgesehen werden konnte, da wir, wie aus der nachstehenden Schilderung ersichtlich, bei jedem Schritte auf unerwartete Schwierigkeiten stiessen.

Die vollständige Erforschung des Luteolins interessirte uns nicht nur in historischer Hinsicht — es ist das älteste europäische Gelb; der Wau wurde schon zur Zeit Julius Cäsar's von den Galliern und den Völkern nördlich der Alpen zum Färben benutzt²⁾ —, sondern auch wegen der technischen Bedeutung, welche dieser schöne und echte Farbstoff noch heute für die Seidenfärberei besitzt. Nach Schützenberger³⁾ übertreffen die Farben, welche die Mordants beim Ausfärben mit Wau annehmen, die durch Quercitronrinde er-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2448.

²⁾ Crookes, A practical handbook of dyeing and calico - printing, London 1874, 408; Wittstein, Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs.

³⁾ Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei, 1873, 431.

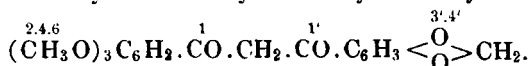
zeugten bedeutend an Echtheit und nähern sich in dieser Hinsicht den Krappfarben.

Einwirkung des Piperonylsäureäthylesters auf den
Phloracetophenontrimethyläther.

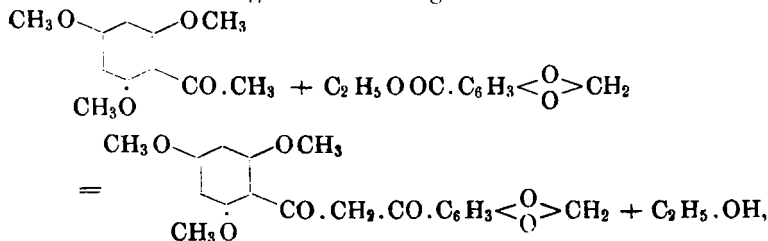
Nach der Synthese des Chrysin haben wir sofort Parallelversuche zur Gewinnung des Luteolins angestellt, indessen mussten zuerst die Bedingungen zur Darstellung des erforderlichen β -Diketons aufgefunden werden, da der Piperonylsäureester nicht unter denselben Bedingungen wie der Benzoësäureäthylester mit Phloracetophenontrimethyläther in Reaction tritt.

Nach längerem Suchen gelang es uns, die beiden Componenten nach demselben Verfahren zu einem β -Diketon zu paaren, welches wir inzwischen auch für die Paarung des Anissäureesters mit dem Phloracetophenontrimethyläther verwerthet hatten¹⁾.

2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylenedioxy-Benzoylacetophenon,



In eine Lösung von 4.3 g Phloracetophenontrimethyläther und 4 g Piperonylsäureäthylester in 30 ccm Xylol werden 0.5 g granulirtes Natrium eingetragen und das Ganze 10–12 Std. im Oelbade auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit ist das metallische Natrium verschwunden. Man setzt nun Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Schicht wird das gebildete β -Diketon durch verdünnte Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nun in Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Es setzt sich an den Wänden des Gefäßes eine röthlich gefärbte, harzige Masse ab, von der sich die Lösung bequem abgiessen lässt. Nach dem Einengen der Letzteren krystallisirt das β -Diketon in gelblichen Warzen oder Krystallkrusten aus, die zur völligen Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. In reinem Zustande krystallisirt das nach folgender Gleichung:



¹⁾ Czajkowski, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 33, 1988.

entstandene 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylenedioxy-Benzoylacetophenon in schwach gelblichen Nadelchen, die bei 115° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

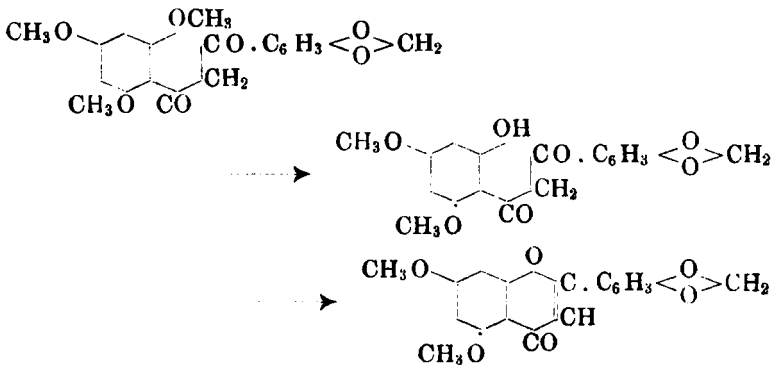
$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 63.68, H 5.02.

Gef. » 63.31, » 4.98.

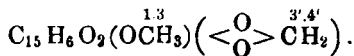
Verhalten des 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylenedioxy-Benzoylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Das fein pulverisirte β -Diketon ergab nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure ein Product, welches Thonerdebeize schön gelb anfärbte, demnach das erwartete 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon enthalten konnte. Alle Versuche aber, dieses etwa gebildete Flavonderivat durch Krystallisation von roth gefärbten Nebenproducten zu trennen und es rein darzustellen, scheiterten. Wir versuchten das Reactionsproduct durch Sublimation zu reinigen, erhielten aber nur eine geringe Menge eines aus gelblichen, feinen Nadelchen bestehenden Sublimats.

Da es uns möglich erschien, dass bei der Reaction ein Theil des β -Diketons in einem anderen Sinne, als die bisher studirten *o*-Methoxy- β -Diketone, durch Jodwasserstoffsäure verändert worden sei, so haben wir die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das in Rede stehende β -Diketon schrittweise verfolgt. Es hat sich gezeigt, dass dieses β -Diketon durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure ziemlich glatt in das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylenedioxyflavon übergeht:



1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylenedioxyflavon,



Das fein pulverisirte β -Diketon — man kann hierzu das aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällte, rohe β -Diketon

benutzen — wird in heisse Jodwasserstoffsäure eingetragen und einige Minuten lang erhitzt. Man giesst alsdann das Ganze in Natriumbisulfitlösung, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und zieht ihn mit verdünnter Natronlauge aus. Der hinterbleibende feste Rückstand wird zunächst aus Alkohol und dann aus Xylol umkrystallisirt. Das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon ist in Alkohol schwer löslich. Seine alkoholische Lösung besitzt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, zu Rosetten gruppirten, weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 232°, die sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb färben und eine gelbe, grünlich fluorescirende Lösung ergeben.

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66.27, H 4.29.

Gef. » 66.15, 66.25, » 4.16, 4.52.

Die Entstehungsweise und die Eigenschaften des eben beschriebenen Körpers lassen wohl kaum einen Zweifel darüber zu, dass hier thatsächlich das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon vorliegt. Wider Erwarten lässt sich der Körper aber durch weiteres Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht glatt in das 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon überführen. Wir haben ziemlich viele Versuche angestellt, da wir die Reaction erzwingen wollten, erhielten indessen stets ein ähnliches Reactionsgemisch, wie beim Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure.

Wir gelangten allerdings nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol zu einem gelben Körper, welcher Thonerdebeize schön gelb anfärbte und der bei der Analyse die auf ein Tetraoxyflavon stimmenden Zahlen ergab:

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

Gef. » 62.81, » 4.11.

Jedoch war das Präparat nicht deutlich krystallisirt und schmolz unscharf unterhalb 300°.

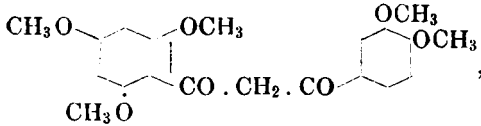
Von der Vermuthung ausgehend, dass vielleicht das beim Entalkylieren abgespaltene Methylenjodid nachtheilig auf das bei der Reaction entstehende Luteolin oder dessen Aether eingewirkt hätte, haben wir uns schliesslich entschlossen, von einem β -Diketon auszugehen, das keine Methylengruppe enthielt.

Einwirkung des Veratrumsäureäthylesters auf den Phloracetophenontrimethyläther.

6 g Veratrumsäureäthylester und 2 g Phloracetophenontrimethyläther werden zusammenschmolzen und in diese Masse 0.3 g granulirtes Natrium eingetragen. Nach 1—2-stündigem Erhitzen im Oelbade (Badtemperatur 120°) wird die Schmelze mit kaltem Wasser übergossen, mit Essigsäure schwach angesäuert und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Das entstandene β -Diketon wird der ätherischen

Schicht durch verdünnte Natronlauge entzogen und durch Einleiten von Kohlensäure als flockiger, fast weisser Niederschlag ausgefällt. Derselbe lässt sich abfiltriren und trocknen, indessen gelang es uns bisher nicht, ihn in krystallisirter Form zu erhalten. In Alkohol ist er leicht löslich; aus verdünntem Alkohol scheidet er sich ölig aus.

Dass dieser Körper, der die Reactionen des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenons,



zeigt, im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Quercetins (siehe Kostanecki, diese Berichte 26, 2905) weiter untersucht wird, ist selbstverständlich.

Verhalten des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Trägt man das fein pulverisirte β -Diketon in warme Jodwasserstoffsäure (1.96) ein, so schmilzt es zu einem Oel; nach einigem Kochen beginnt jedoch, sich ein fester Niederschlag abzuscheiden. Um direct zum Luteolin zu gelangen, muss man das Kochen längere Zeit fortsetzen. Das erhaltene Reactionsgemisch wird alsdann in Natriumbisulfatlösung eingetragen und der abfiltrirte Niederschlag mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bis ein unter dem Mikroskop einheitlich aussehendes Präparat resultirt, das aus concentrisch gruppirten Nadelchen, frei von den anfänglich daneben auftretenden Blättchen, besteht. Das erhaltene Product schmolz bei 327° und besass die Eigenschaften des Luteolins, indessen war es noch nicht rein gelb gefärbt. Zur vollständigen Reinigung haben wir es durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt und das entstandene Tetraacetylproduct verseift.

Das Tetraacetyluteolin, $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_4$, ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, rein weissen Nadeln, die bei $222-224^\circ$ langsam schmelzen.

Die Acetylverbindung des natürlichen Luteolins aus dem Wau schmilzt nach Perkin bei $213-215^\circ$, nach Herzig bei $221-225^\circ$, die Acetylverbindung des Luteolins aus der Petersilie erweicht nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Vongerichten bei 215° und schmilzt bei $220-222^\circ$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 60.95, » 4.27.

Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Die Verseifung des Tetraacetyluteolins wird durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure bewerkstelligt. Den durch Eingiessen in Natriumbisulfatlösung erhaltenen Niederschlag haben wir in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit viel siedendem Wasser versetzt. Es schieden sich concentrisch gruppirte, blassgelbe, seideglänzende Nadeln ab, die, lufttrocken bei 150° getrocknet, einen Gewichtsverlust erlitten, der 1 Mol. Krystallwasser entspricht.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. H_2O 5.92. Gef. H_2O 6.20.

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

Gef. » 62.99, » 3.73.

Ueber den Schmelzpunkt des natürlichen Luteolins äussert sich Moldenhauer folgendermaassen:

»Bei einer Temperatur, welche höher liegt als 320° , schmilzt das Luteolin zu einer schwach braunen Masse unter theilweiser Zersetzung. Genau konnte ich den Schmelzpunkt nicht bestimmen, mein Thermometer zeigte nicht mehr als 320° , doch liegt der Schmelzpunkt nicht viel höher, da in schmelzendem Blei auch der Farbstoff schmilzt.«

Seit jener Zeit ist der Schmelzpunkt des Luteolins nicht bestimmt worden. Es war uns deshalb sehr willkommen, dass uns Hr. Vongerichten den Schmelzpunkt des Luteolins aus der Petersilie zu $326-328^{\circ}$ angab. Unser Luteolin schmolz bei $328-329.5^{\circ}$. Die Reactionen des Luteolins — Sublimirbarkeit, grüne Färbung durch Eisenchlorid, Purpurfarbe durch Natriumamalgam + Salzsäure, Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure¹⁾ (Krystalle intensiv gelb, Lösung grünlich-gelb) — zeigte auch unser Präparat.

Wir haben schliesslich sowohl Vongerichten's Luteolin aus der Petersilie, als auch das synthetische Luteolin und den käuflichen Wauextract auf den von Albert Scheurer und Brylinski²⁾ hergestellten Streifen, welche 19 verschiedene, metallische Beizen enthalten, ausgefärbt und völlig identische Färbungen erhalten. Hervorzuheben sind die schönen jonquillegelben Färbungen auf Thonerdebeize.

Bern, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Vergl. die Arbeit Vongerichten's: »Ueber Luteolinmethyläther aus einem neuen Glucoside der Petersilie« (diese Berichte 32, 2334). Die Angabe Moldenhauer's, dass concentrirte Schwefelsäure das Luteolin mit rothgelber Farbe aufnimmt, wird wohl auf eine Verunreinigung seines Luteolins zurückzuführen sein.

²⁾ Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1897, Mai—Juin.