

## 181. J. Herzig: Ueber das Luteolin.

(Eingegangen am 2. April.)

Aus einem Bericht über die Sitzung der Chemical Society in London vom 6. Februar l. J. ersah ich, dass Hr. A. G. Perkin einen Vortrag über Luteolin gehalten hat. Auf mein Ersuchen hat Hr. Perkin in liebenswürdigster Weise mir den Correcturbogen seiner Abhandlung<sup>1)</sup> gesendet, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Da ich seit einiger Zeit mich mit demselben Gegenstand beschäftige, so veranlasst mich die Publication von Perkin zu folgenden Bemerkungen.

Wenn die letzte, von Hlasiwetz und Pfandler aufgestellte Formel des Luteolins die richtige wäre, so müsste dasselbe entweder identisch oder isomer mit Fisetin,  $C_{15}H_{10}O_6$ , sein. Es war daher nur natürlich, dass ich unmittelbar nach dem Fisetin das Studium des Luteolins in Angriff nahm. Ein Versuch mit dem Acetylproduct zeigte mir, dass von einer Identität beider Körper nicht die Rede sein kann. Acetyl-luteolin schmilzt bei 223—226° (Perkin 213—215°), während der Schmelzpunkt des Acetyl-fisetins bei 196—199° liegt. Die Analyse des Acetyl-luteolins zeigte aber, dass es dieselben Zahlen liefert, wie das Tetraacetyl-fisetin, so dass an die Möglichkeit einer Isomerie gedacht werden musste. (Gef. 60.47 C, 4.06 H Ber. 60.79 C, 3.96 H.) Das gleiche Resultat erhielt auch Perkin.

Die Alkylderivate konnte ich aus Mangel an Material nicht absolut weiss erhalten und doch müssten sie weiss sein, wenn sie Tetraalkylderivate wären. Dieser Widerspruch findet sich auch in der Arbeit von Perkin nicht aufgeklärt. Wenn wir es mit einem dem Fisetin nahe stehenden Körper zu thun haben, so müssen nach unseren bisherigen Erfahrungen die Tetraalkylderivate weiss sein. Sind sie aber noch gelb, dann könnten es nur Trialkylderivate sein, welche weisse Trialkylacetyl-derivate liefern werden.

Der Kernpunkt der Frage liegt aber, wie auch Perkin richtig erkannt hat, in dem Studium der Zersetzungsproucte mit Alkalien. Älteren Angaben zufolge sollen dabei Protocatechusäure und Phloroglucin entstehen. Perkin hat den Versuch wiederholt, mit Sicherheit Protocatechusäure nachgewiesen und weiterhin gezeigt, dass daneben ein Körper erhalten wird, dessen Schmelzpunkt bei 210° liegt. Er hält diesen Körper nicht für Phloroglucin, weil er keine Färbung mit Eisenchlorid lieferte. Ich hatte den Versuch mit geringen Mengen zweimal gemacht und kann nur sagen, dass in beiden Fällen das Reactionsprodukt nach Abscheidung der Protocatechusäure sehr deutlich und intensiv die charakteristische Spahureaction des Phloroglucins

<sup>1)</sup> Sie wird im März-Heft der Transact. der Chemie. Soc. erscheinen.

liefert. Berücksichtigt man den Umstand, dass Eisenchlorid kein empfindliches Reagens auf Phloroglucin ist, so kann man aus den Beobachtungen von Perkin und meinen Erfahrungen den Schluss ziehen, dass hier wahrscheinlich doch eine Zersetzung in Protocatechusäure und Phloroglucin vorliegt.

Würde sich dies in Zukunft durch exakte Beweise stützen lassen, so müsste dieser Umstand dahin gedeutet werden, dass das Luteolin gar nicht in der nahen Beziehung zum Fisetin steht, wie es nach der Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  den Anschein hat<sup>1)</sup>. Diese Formel für das Luteolin vorausgesetzt, könnte dasselbe dann weit eher mit dem Chrysin in Relation gebracht werden.

Die Verhältnisse liegen hier übrigens ganz ähnlich wie beim Morin. Ich habe seinerzeit schon erwähnt<sup>2)</sup>, dass die Frage nach der Constitution des Morins jetzt nahezu identisch ist mit der Frage, ob demselben die Formel  $C_{15}H_{10}O_7$  oder  $C_{13}H_{10}O_6$  zukomme. Seither ist die Formel  $C_{15}H_{10}O_7$  durch die Untersuchungen von Perkin<sup>3)</sup> sehr wahrscheinlich geworden. Auch die Wahrscheinlichkeit der Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  für das Luteolin ist durch die Darstellung des Hydrochlorids und Hydrobromids von Perkin<sup>4)</sup> wesentlich erhöht worden. Es wird sich also nur noch darum handeln, weitere Beweise für die Formeln und zugleich für die Zusammengehörigkeit dieser Körper mit der Quercetingruppe zu sammeln.

Durch das genaue Studium der Alkylderivate und deren Zersetzungsproducte hoffe ich die Constitution beider Körper in nicht zu ferner Zeit vollkommen aufklären zu können.

<sup>1)</sup> Zur Vermeidung von Missverständnissen möchte ich noch Folgendes bemerken. Beim Fisetin lag seinerzeit ein ähnlicher und doch wieder verschiedener Fall vor. Die Aehnlichkeit bestand darin, dass auch dort, beim Fisetin, bei der Einwirkung von Alkalien das Auftreten von Protocatechusäure und Phloroglucin constatirt war. Die Verschiedenheit beider Fälle documentirt sich darin, dass beim Fisetin das Phloroglucin erst in der Kalischmelze auftritt, während dies beim Luteolin schon bei der Einwirkung von concentrirten wässrigen Lösungen der Alkalien der Fall ist. Die Zersetzung des Fisetins mit wässrigen alkalischen Lösungen liefert aber, wie ich nachgewiesen habe, nicht Phloroglucin sondern Resorcin. Das Phloroglucin entsteht daher beim Fisetin in der Schmelze aus dem primären Resorcin, beim Luteolin aber müsste der Phloroglucinrest, wenn überhaupt, so doch präformirt vorhanden sein.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 15, S. 683.

<sup>3)</sup> Transact. of the Chemic. Society 1895, 649.

<sup>4)</sup> l. c.