übrigens auch augenblicklich durch den höchst charakteristischen Geruch kundgab.

Ein Blick auf die erhaltenen Resultate zeigt den Verlauf der Reaction.

Unter den Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, tritt also das Aethyl nicht ganz an die Stelle des Broms, sondern spaltet sich in Wasserstoff, der das Brom substituirt, während ein zweierwerthiger Kohlenwasserstoff, das Aethylen, frei wird.

Es ist möglich, dass die Natur der angewandten Metallverbindung des Radicals bei dieser Reaction von Einfluss ist, wenigstens steht fest, dass Zinkäthyl anders wirkt als Quecksilberäthyl, einige fernere, hierauf bezügliche Versuche werden darüber Aufschluss geben.

LIII.

Beitrag zur Kenntniss des Luteolin.

Von

Dr. Ferdinand Rochleder.

(Sitzungsber. d. k. k. Akad. zu Wien. Juni 1866.)

Das von Chevreul entdeckte Luteolin ist von Moldenhauer in Bolley's Laboratorium, sowie später von Schützenberger und Paraf analysirt worden. Moldenhauer fand im Mittel von fünf Analysen $\text{C}_{62.778}\text{H}_{37.83}\text{O}_{33.739}$, was der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{14}\text{O}_{16}$ entspricht. Vergebens war Moldenhauer bemüht, durch die Darstellung und Analyse von Kali-, Baryt-, Kupfer- und Bleiverbindungen das Atomgewicht des Luteolin festzustellen. Das Luteolin liefert mit Basen keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung.

Schützenberger und Paraf fanden bei einer Analyse von Luteolin, das bei 150°C . getrocknet war, $\text{C}_{62.154}\text{H}_{37.6}$, sie stellen für das Luteolin die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_{10}$ auf, für eine Bleiverbindung geben sie die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_{10}$, 2PbO .

In ihrer Untersuchung über das Morin, Maclurin und Quercitrin bemerken Hlasiwetz und Pfaundler, dass die

Zusammensetzung des Luteolin mit der des Paradatiscetin sehr nahe übereinstimmt, sie sagen:

„Das Luteolin scheint demnach wohl als isomer oder metamer mit unserer Substanz (Paradatiscetin = $C_{30}H_{10}O_{12}$) betrachtet werden zu können. Eine Identität beider liegt jedoch nicht vor, denn an einer Probe Luteolin, welche Herr Bolley uns zu überlassen so freundlich war, fanden wir die charakteristischen Farbenreactionen nicht, welche das Paradatiscetin kaum verwechseln lassen. Das Luteolin giebt mit Natriumamalgam in angesäuerter, alkoholischer Lösung die purpurrothe Färbung, welche das Morin und Quercetin auszeichnet, und diese geht durch Alkalien wie dort auch in Grün und weiterhin in Gelb über. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint sich keine Quercetinsäure zu bilden, dagegen entsteht eine krystallisirte Substanz mit der blaugrünen Eisenreaction der Protocatechusäure. Die kleine Menge, mit der wir den Versuch anstellen mussten, reichte nicht hin, auch die Gegenwart von Phloroglucin sicher zu erkennen, obwohl wir an seiner Bildung kaum zweifeln können.“

Das ist nun Alles, was man heut zu Tage über das Luteolin weiss. Ich habe daher Herrn Breuer veranlasst, Luteolin darzustellen und die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf das Luteolin zu untersuchen.

Wau wurde mit Wasser, dem der achte Theil von 50procentigem Alkohol zugesetzt war, ausgekocht, das Decoct siedend heiss abcolirt und das Décoct in einem offenen Kessel erhitzt, bis der Alkohol verjagt war.

Beim Erkalten schieden sich graue Flocken von unreinem Luteolin ab, die auf Filtern gesammelt wurden. Dieses unreine Luteolin wurde in der kleinsten erforderlichen Menge heissen Weingeistes gelöst, die Lösung in Wasser filtrirt und die trübe Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Luteolin wieder auf einem Filter gesammelt und nach der Vorschrift Moldenhauer's weiter gereinigt. Ich habe später gefunden, dass ein Gemisch von Wasser und Glycerin sich gut zum Krystallisiren des Luteolin eignet.

Herr Breuer hat das Luteolin mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit erneuten Mengen von Aether ausgezogen.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleizuckerlösung gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volum eingedampft, durch Bleizucker abermals gefällt, und die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit abermals durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit.

Nach Eindampfen im Wasserbade und ruhigem Stehen in einem Exsiccator schieden sich Krystalle von Phloroglucin in reichlicher Menge ab, leicht erkennbar an ihrer Form, ihrem süßen Geschmacke und ihrer Eisenreaction.

0,4379 lufttrockene Substanz gaben, bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, 0,0986 Wasser ab oder 22,516 p.C.; 0,1307 getrocknete Substanz gaben 0,2729 Kohlensäure und 0,0566 Wasser.

		Ber.	Gef.
C ₁₂	= 72	57,14	56,95
H ₆	= 6	4,76	4,81
O ₆	= 48	38,10	38,24
	126	100,00	100,00

Die durch Bleizucker erhaltenen Fällungen wurden, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmt und im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft. Die auf diese Art erhaltene Masse von Krystallen wurde in Aether gelöst, worin eine kleine Menge eines schmierigen, violetten Nebenproductes ungelöst blieb, der Aether verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuo zur Krystallisation gebracht. Die fast farblosen Krystalle, in wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, gaben die blaugrüne Färbung der Protocatechusäure, die durch Sodalösung in Roth überging.

0,1044 lufttrockene Säure gaben, bei 105° C. im Kohlen säurestrom getrocknet, 0,0119 Wasser ab und lieferten bei der Analyse 0,1867 Kohlensäure und 0,0341 Wasser.

		Ber.	Gef.
C ₁₄	= 84	54,54	54,67
H ₈	= 6	3,90	4,09
O ₈	= 64	41,56	41,24
		<hr/> 154	<hr/> 100,00
			100,00

Wie die Entwicklung von Wasserstoffgas bei dem Schmelzen von Luteolin mit Kalihydrat beweist, ward die Spaltung in Protocatechusäure und Phloroglucin unter Aufnahme von Sauerstoff bewirkt. Nimmt man die von Moldenhauer berechnete Formel C₄₀H₁₄O₁₆ als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Luteolin an, so würde das folgende Schema den Vorgang ausdrücken:

Man kann nämlich das Luteolin ebensowohl als eine Phloroglucinverbindung, wie als eine Morinverbindung ansehen. In ersterem Falle wäre das Luteolin der neutrale Aether der Säure = C₁₆H₆O₈ und diese Säure zweibasisch.

im zweiten Falle wäre das Luteolin die Verbindung des Morin mit einer der Protocatechusäure homologen Säure:

Die Menge des Phloroglucin ist so bedeutend im Vergleich zur Ausbeute an Protocatechusäure, dass die Bildung von zwei Aequivalenten Phloroglucin gegen ein Aequivalent Protocatechusäure in der That stattzufinden scheint.

LIV.

Ueber die Nitrobenzoësäuren.

Die beiden α - und β -Nitrobenzoësäuren, welche Mills früher (dies. Journ. 97, 429) beschrieben hat, sind von ihm weiter geprüft worden, um ihre isomere Besonderheit festzustellen, und hierbei gelangte er zu zwei weiteren isomeren Modificationen, welche er γ - und δ -Nitrobenzoësäure nennt (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 363).

α -Nitrobenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag in 9 Versuchen