

# Über die Konstitution des Anthochlors der gelben Dahlien

Von

Leopold Schmid und Alfred Waschkau

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Während viele Farbstoffgruppen schon eine eingehendere Untersuchung erfahren haben und in ihrer Konstitution bereits geklärt sind, liegen über das Anthochlor der gelben Dahlien wohl schon mehrere Arbeiten sogar älteren Datums vor, die aber der Frage nach der Konstitution dieser Farbstoffgruppe nicht näher gekommen waren.

Die ersten Literaturangaben über den gelben Dahlienfarbstoff finden sich schon im Jahre 1854 bei Fremy et Cloez, Notes sur les matières colorantes des fleurs, Journal de pharmacie et chimie, t. XXV, année 1854, p. 241, die einen in Wasser unlöslichen gelben Farbstoff von dem wasserlöslichen unterscheiden. Letzteren, welchen sie Xanthein nannten, fanden sie bei den gelben Dahlienarten. Hildebrand F., Anatomische Untersuchungen über die Farben der Blüten, Jahrb. f. wiss. Bot. 1863, Bd. 3, p. 64, erwähnt ebenfalls einen gelben Farbstoff aus Dahlien. Prantl K., der in seiner Arbeit (Notiz über einen neuen Blütenfarbstoff, Bot. Ztg. 1871, Jg. 29, p. 425) einen wasserlöslichen gelben Farbstoff im Zellsaft verschiedener Pflanzen beschreibt, schlägt dafür den Namen Anthochlor vor. Er beschreibt in dieser Arbeit auch den Farbenwechsel dieses Farbstoffes je nach der sauren oder alkalischen Reaktion. Über gelbe, im Zellsaft gelöste Farbstoffe berichten ferner Hansen A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte, Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F. B. 18, Nr. 7, 1884, und Schimper A. F. W., Untersuchungen über Chlorophyllkörner und die ihnen homologen Gebilde, Jahrb. f. wiss. Bot. 1885, Bd. 16, p. 132, sowie Weiß A., Über einen eigentümlichen gelösten Farbstoff in der Blüte einiger Papaverarten, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, Bd. 90, p. 108 u. 109. Zwei umfangreichere Arbeiten über das Anthochlor liegen von Courchet M. (Recherches sur les chromoleucites, Ann. des scienc. nat. 7, ser. Botanique 1888, T. 7, p. 361 u. 362) und Dennert E. (Anatomie und Chemie des Blumenblattes, Bot. Zbl. 1889, Bd. 38, S. 430) vor. In einer ausführlichen Arbeit beschreibt Wheldale einen aus Antirrhinum isolierten Farbstoff, welcher als Apigenin erkannt wurde. (Biochemische Zeitschrift 7/87, 441). Auch Willstätter und H. Mallison (Über Variationen

der Blütenfarben, Lieb. Ann. d. Chemie, 1915, Bd. 408, p. 158 ff.) sprechen gelegentlich der Arbeiten über Anthocyane von „den noch nicht chemisch untersuchten, im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffen, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden“. Ferner erwähnt Willstätter in seiner Arbeit über Farbstoffe der Papaverarten (Ann. 412/231) einen im Zellsaft gelösten reinen und intensiv gelben Farbstoff von Glucosidnatur, der den Anthocyanen im wesentlichen ähnlich ist. Er trennt in den orangeroten Dahlien das Pelargonin von dem eigentlichen Dahliengelb durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Amylalkohol. Dabei bleibt das Anthocyan in der wässrigen Schicht, während das Dahliengelb in den Amylalkohol übergeht. Die letzte über das Dahliengelb erschienene Arbeit stammt von G. Klein (Studien über das Anthochlor, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch., Bd. 129, H. 7 u. 8, 1920), der in 60 untersuchten Arten von gelben Blüten Anthochlor nachwies. Genanntem Forscher ist auch die mikrochemische Krystallisation gelungen und er untersuchte auch mit mikrochemischen Methoden das Verhalten dieses Farbstoffes.

Angeregt durch diese Untersuchungen, denen zufolge die mikrochemische Krystallisation des Anthochlors gelungen war, gingen wir nun daran, den Farbstoff der gelben Dahlien in größerem Maßstabe zu isolieren, um eine Konstitutionsermittlung durchzuführen. Das Material, welches wir als erstes in Untersuchung nahmen, waren gelbe Dahlienblüten, in Gärtnereien Wiens gesammelt, von denen insgesamt zirka 1900 Blütenstände aufgearbeitet wurden. Ferner waren uns von Herrn Prof. G. Klein die alkoholischen Extrakte von 2000 Blütenständen zugekommen, für deren liebenswürdige Überlassung wir unseren ergebensten Dank aussprechen.

Der Aufarbeitung stellten sich zunächst große Schwierigkeiten entgegen, weil aus dem alkoholisch-wäßrigen Auszug einerseits durch organische Lösungsmittel der Farbstoff nicht gefällt werden konnte, andererseits ist auch nicht die Möglichkeit vorhanden, den Farbstoff als Salz aus der wäßrig-alkoholischen Lösung niederzuschlagen. Eine weitere Schwierigkeit bedingt der Umstand, daß dem gelben Farbstoff, den wir zunächst untersuchten, ein dunklerer beigemengt ist, der ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt; ein Umstand, der die vollständige Reindarstellung des gelben Farbstoffes ziemlich verlustreich gestaltete. Nach mehreren Vorversuchen schien es uns am zweckmäßigsten, das Blütenmaterial mit verdünntem, zirka 50%igem wäßrigem Alkohol auszulaugen. Unser Verfahren für die Gewinnung des Farbstoffes beruht auf seiner Löslichkeit in 50%igem Alkohol und seiner Schwerlöslichkeit in Wasser. Aus den Extrakten wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, wobei sich der Farbstoff jeweils immer abschied. Das Aufnehmen mit Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wurde 20mal durchgeführt. Krystalli-

siertes Produkt war nach dieser Behandlung noch nicht zu erhalten. Zur Hydrolyse von noch anhaftenden Begleitstoffen wurde nunmehr eine Behandlung mit 2%iger alkoholischer Salzsäure eingeschaltet. Aus der alkoholisch-salzsäuren Lösung wurde der Farbstoff wieder mit Wasser abgeschieden und einer neuerlichen Umfällung aus Alkohol mit Wasser unterworfen. Im weiteren Verlauf versuchten wir das Produkt durch Behandlung mit Äther in Fraktionen zu zerlegen. In den Extrakten fand sich hauptsächlich der dunkle Farbstoff vor, während in den festen Rückständen der gelbe angereichert vorlag. Krystallisation des Farbstoffes war auch nach dieser Behandlung nicht zu erzielen. Der Versuch, an Stelle des Farbstoffes ein ihm nahestehendes Derivat krystallinisch zu erhalten, führte schließlich zum Ziele. Sehr geeignet hierzu erwies sich das Acetylprodukt, das leicht aus dem amorphen Farbstoff durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid krystallisiert zu erhalten war. Denn nach Verseifung des einmal umkrystallisierten Acetylproduktes konnte der Farbstoff in krystallisiertem Zustand abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 347—348 Grad korr. Das Produkt zeigt eine hellgelbe Farbe, war frei von Methoxyl sowie Oxymethylen und enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff keine anderen Elemente. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas löslich in Wasser, hingegen in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, vollkommen unlöslich. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt der Farbstoff eine schwarzbraune Färbung, in Alkalien löst er sich mit zitronengelber Farbe auf und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in fast farblosen Flocken wieder ausgefällt. Im Hochvakuum läßt sich das Produkt unzersetzt sublimieren, wie aus den Schmelzpunkten vor und nach der Sublimation eindeutig hervorgeht. Während der durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltene Farbstoff kugelförmige Aggregate vorstellt, krystallisiert der sublimierte Farbstoff in Stäbchen, die aber nach neuerlichem Umkrystallisieren aus Alkohol wieder die kugelförmige Gestalt annehmen. Der umkrystallisierte Farbstoff gibt im Durchschnitt Analysenwerte von 64—65% Kohlenstoff, dagegen zeigt er nach Hochvakuumsublimation Werte von durchschnittlich 66.5%. Die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt lassen deutlich auf Krystallwasser schließen, wie auch aus der ausgeführten Wasserbestimmung ersichtlich ist. Als bemerkenswerte Beobachtung möge noch erwähnt werden, daß der Farbstoff nicht als Glucosid, sondern zuckerfrei auftritt.

Um die Funktion der Sauerstoffatome erkennen zu können, wurde das sublimierte Produkt einerseits mittels Essigsäureanhydrid acetyliert, andererseits mit Diazomethan und Dimethylsulfat veräthert. Die Acetylierung ließ drei veresterbare Hydroxyle erkennen, während nach der Methylierung nur zwei Meth-

oxyde nachzuweisen waren. Die Analysenwerte sowie die Bestimmung des Molekulargewichtes vom Farbstoff, ferner die Auswertung der Analysen des acetylierten und methylierten Farbstoffs machten es zum mindesten nicht unwahrscheinlich, daß ein den Flavonen ähnlicher Körper vorliege. Nach diesen rein analytischen Untersuchungen entschlossen wir uns, die auf dem Gebiet der Anthocyane von Willstätter so klassisch ausgearbeitete Kalischmelze, die in jüngster Zeit auch Karrer bei den Anthocyanen sehr erfolgreich angewendet hat, auf unseren Farbstoff zu übertragen.

Eine schonende Behandlung mit 25%iger Kalilauge bei zirka 130 Grad im Wasserstoffstrom ergab in sehr guter Ausbeute (zirka 20%) einen schön krystallisierten Körper, dem nach Umkrystallisieren und Sublimieren im Vakuum ein Schmelzpunkt von 107° korr. eigen war. Analyse sowie Molekulargewichtsbestimmung ließen auf einen Körper  $C_8H_8O_2$  eindeutig schließen. Seine Eisenchloridreaktion in wäßriger Lösung war schwach violett. Dieser Körper erwies sich einerseits als Phenol, während das zweite Sauerstoffatom als Karbonylsauerstoffatom auftrat. Da die drei Oxyacetophenone in der Literatur bereits beschrieben sind und der Schmelzpunkt unseres Produktes auf das Vorliegen von *p*-Oxyacetophenon schließen ließ, bereiteten wir uns letzteres aus Anilin, Essigsäureanhydrid und Chlorzink über das entsprechende *p*-Amidoacetophenon. Der Mischschmelzpunkt unseres Produktes mit dem synthetisch dargestellten ergab keine Depression. In ganz untergeordnetem Maße fanden wir bei der Kalischmelze einen Körper, der nach Sublimation einen Schmelzpunkt von 217 Grad korr. zeigte. Die Eisenchloridreaktion ergab die für das Phloroglucin charakteristische Violettfärbung, sowie auch der Mischschmelzpunkt unseres Produktes mit Phloroglucin vollständige Übereinstimmung ergab. Eine energischer durchgeführte Kalischmelze bei 250 Grad im Wasserstoffstrom führte ebenfalls in guter Ausbeute zu einem krystallisierten Körper, dessen Analysen auf eine Formel  $C_7H_6O_3$  eindeutig hinwiesen. Der Schmelzpunkt dieses Produktes war bei 210 Grad korr. Die weitere Untersuchung dieser krystallisierten Substanz zeigte, daß wir es mit *p*-Oxybenzoesäure zu tun hatten. Den exakten Beweis dafür gab uns der Mischschmelzpunkt von 210 Grad korr. mit einer synthetischen *p*-Oxybenzoesäure.

Im weiteren Verlauf der Arbeit oxydierten wir das Dimethylprodukt mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. In schlechter Ausbeute ließ sich aus den Oxydationsprodukten eine Säure mit einem Schmelzpunkt von 184 Grad korr. herausarbeiten, die beim Vergleich mit Anissäure auf Grund eines Mischschmelzpunktes sich mit dieser als identisch erwies.

Das Ergebnis der Kalischmelze, sowie das der Analysen bestätigte also unsere Vermutung, daß wir es tatsächlich mit

einem Flavonkörper zu tun hatten. Die Durchsicht der Literatur zeigte nun, daß *p*-Oxyacetophenon sowie *p*-Oxybenzoesäure neben Phloroglucin bei der Kalischmelze eines Flavonkörpers, u.zw. des Apigenins nachgewiesen wurden (Vongerichten, Ann. 318/121). Dieser Befund sowie der Schmelzpunkt unseres Acetylkörpers, ferner der Schmelzpunkt des Farbstoffes sprachen ebenfalls sehr für das Vorliegen von Apigenin. Um nun den endgültigen Beweis dafür zu erbringen, daß das Dahliengelb mit dem Apigenin identisch sei, stellten wir der Reihe nach aus reinem Apigenin, das wir aus der Sammlung nach Prof. Herzig beschaffen konnten, ein Acetylprodukt und den Dimethyläther dar. Das Produkt aus der Herzigschen Sammlung zeigte denselben Schmelzpunkt wie unser Präparat und gab auch im Mischschmelzpunkt keine Depression. Dasselbe können wir auch vom Dimethylprodukt sagen, sowie auch die beiden Acetylkörper beim Mischschmelzpunkt keine Verschiedenheit aufzeigten.

Wir glauben somit, sicher sagen zu können, daß unser Farbstoff, den wir aus den gelben Dahlien isoliert hatten, nach jeder Richtung hin mit Apigenin identisch ist. Nach allem, was wir auf Grund der noch nicht abgeschlossenen Versuche betreffs des dunkleren Farbstoffes in den gelben Dahlien sagen können, reiht sich auch dieser in die Gruppe der Flavone ein. Somit ist auch die Bezeichnung des Dahliengelbs mit dem Namen Anthochlor eine überflüssige, weil es nicht eine eigene Gruppe oder einen besonderen Farbstofftyp vorstellt, sondern sich zwangsläufig in die Gruppe der Flavone einreicht.

Da die Akademie der Wissenschaften in Wien die Arbeit durch ihre Mittel gefördert hat, erlauben wir uns, für diese Unterstützung den ergebensten Dank auszusprechen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Isolierung des Ausgangsmaterials.

1950 Stück von Stengel und Kelch befreite Dahlienblütenstände wurden auf Filtrierpapier ausgearbeitet und eine Woche liegengelassen, um sie nach Möglichkeit von Wasser zu befreien. Die so vorgetrockneten Blüten wurden in Glasstutzen mit 10 l 50%igem wäßrigem Alkohol übergossen und unter häufigem Umrühren, um durch mechanische Zerreibung der Zellengewebe das Eindringen des Alkohols zu erleichtern, 24 Stunden stehengelassen. Nun wurde der Alkohol, der eine dunkelgelbe Farbe hatte, abgossen, der den Blüten noch anhaftende hingegen durch Absaugen entfernt. Die Blüten wurden dann noch zweimal auf diese Weise behandelt, wobei der dritte Extrakt nur mehr ganz schwach gefärbt war, die Blüten hingegen fast farblos erschienen. Die Extrakte wurden am Wasserbad im Vakuum eingeeengt, wobei der Farbstoff entsprechend dem Geringerwerden des Lösungsmittels in absteigendem Reinheitsgrade ausfiel. Nach Abfiltrieren wurde die Mutterlauge weiter im Vakuum eingeeengt, bis der ganze Alkohol entfernt war; dabei

fielen dunkelbraune, teils ölige Partien aus, die aber noch beträchtliche Mengen Farbstoff enthielten. Die nun nach dem Abfiltrieren verbleibende Mutterlauge wurde mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand mit der früher erhaltenen Partie vereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und bei Siedehitze mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt. Diese Operation wurde in einem Destillierkolben ausgeführt, welcher jetzt, mit einer Kapillare versehen, am Wasserbad an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wurde. Mittels dieser Versuchsanordnung, bei der durch die Flüssigkeit ein kräftiger Luftstrom perlt, wurde der Farbstoff in leicht filtrierbarer körniger Beschaffenheit erhalten. Nachdem der Alkohol entfernt war, wurde erkalten gelassen und abgenutscht. Diese Behandlung wurde 20mal durchgeführt. Zur weiteren Reinigung wurde das vakuumtrockene Produkt in 2%iger alkoholischer Salzsäure gelöst, 100 Stunden kalt und 24 Stunden am Wasserbad bei 80 Grad stehengelassen. Hierauf wurde wieder, wie oben beschrieben, mit Wasser gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 60 g. Nun wurde im Soxhlet mit trockenem Äther so lange extrahiert, bis der Äther beim Abdestillieren keinen nennenswerten festen Rückstand hinterließ. Das so ausgeätherte Produkt wurde im Vakuum getrocknet und 4 g dieser Substanz mit 250 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde auf etwa 50 cm<sup>3</sup> eingengt und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Nach einstündigem Stehen fiel das gebildete Acetylprodukt in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 181—182 Grad korr. aufwiesen. Zur Rückgewinnung des freien Farbstoffes wurden je 0.5 g des obigen Acetylfarbstoffes in 150 cm<sup>3</sup> 10%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler 4 Stunden gekocht. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum bis zur beginnenden Trübung der Lösung abdestilliert und nach Erkalten der abgeschiedene Farbstoff filtriert; umkrystallisiert aus Alkohol, hatte er einen Schmelzpunkt von 347—348 Grad korr. Ein Teil des Farbstoffes wurde nun einer Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Bei 190—200 Grad beginnen sich schwach gelb gefärbte Krystalle an den kälteren Stellen des Sublimationsröhrchens abzuschneiden, die denselben Schmelzpunkt aufzeigen wie die nicht sublimierten. Sie nahmen aber nach Umkrystallisieren aus Alkohol wiederum die gelbe Färbung an.

Der Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in kugelförmigen Aggregaten, die sich bei starker Vergrößerung als Nadelbüschel erwiesen. Die Krystalle des sublimierten Farbstoffes hatten die Form von Stäbchen. Das reine Produkt ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Wasser; in den übrigen

organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, vollständig unlöslich, in Alkalien mit zitronengelber Farbe löslich. Aus alkalischer Lösung wird der Farbstoff durch Säuren fast farblos gefällt. Die bei dem nicht sublimierten Farbstoff durchgeführte Krystallwasserbestimmung ergab einen Gehalt von  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O auf ein Molekül Farbstoff.

#### Krystallwasserbestimmung:

0.3150 g Substanz ergaben 0.0099 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O 3.23% H<sub>2</sub>O.

Gefunden: 3.14% H<sub>2</sub>O.

#### Analyse des sublimierten Produktes:

4.233 mg Substanz ergaben 10.340 mg CO<sub>2</sub>; 1.479 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> C = 66.66%; H = 3.70%.

Gefunden: C = 66.64%; H = 3.91%.

#### Analyse des nicht sublimierten Produktes:

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O C = 64.51%; H = 3.94%.

Gefunden: C = 64.66%; H = 4.15%.

## 2. Darstellung des Acetylfarbstoffes.

Die Acetylierung wurde mit reinem Farbstoff, wie bei der Isolierung des Ausgangsmaterials beschrieben, durchgeführt. Es wurde der gleiche Körper wie oben vom Schmelzpunkt 181 bis 182 Grad korr. erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol in der Wärme, in kaltem Alkohol schwer löslich.

4.030 mg Substanz ergaben 9.353 mg CO<sub>2</sub> und 1.454 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> C = 63.63%; H = 4.07%.

Gefunden: C = 63.31%; H = 4.04%.

## 3. Methylierung des Farbstoffes.

a) Mittels Diazomethan. 1.5 g reiner Farbstoff wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und in die Lösung bei Eiskühlung Diazomethan eingeleitet, wobei lebhaftere Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Nach zwölfstündigem Stehen wurde nochmals Diazomethan eingeleitet, wobei nur mehr schwache Reaktion eintrat. Nach vollständiger Zuendeführung der Reaktion wurde die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und der Alkohol im Vakuum abgedunstet. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wies nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 170—171 Grad korr. auf.

b) mittels Dimethylsulfat. 1 g Farbstoff wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, bei Siedehitze mit 2.4 g Dimethylsulfat und 1.8 g 40%iger heißer Natronlauge versetzt und am Wasserbad eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das dreifache Volumen Wasser zugesetzt und 12 Stunden stehengelassen. Der abfiltrierte Nieder-

schlag hatte nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 170—171° korr.

3.300 mg Substanz ergaben 5.150 mg AgJ.

Berechnet für  $C_{17}H_{14}O_5$   $OCH_3 = 20.80\%$ .

Gefunden:  $OCH_3 = 20.62\%$ .

#### 4. Hydrolyse und Abbau.

Säurespaltung: 1 g trockener Farbstoff wurde in 20%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad unter Rückflußkühlung eine Stunde gekocht. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol im Vakuum entfernt. Der abgeschiedene Farbstoff wurde nach dem Erkalten filtriert. Er erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Das einer Zuckertitration unterworfenen Filtrat ergab einen negativen Befund.

Alkalischer Abbau unter milden Bedingungen: 0.5 g Farbstoff wurden mit 30 cm<sup>3</sup> 20%iger wässriger Kalilauge im Wasserstoffstrom zwei Stunden am Drahtnetz gekocht und dann erkalten gelassen. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat im Scheidetrichter behandelt. Nach Abtrennung von der alkalischen Lösung wurde der Äther abgedunstet. Als Rückstand blieb ein in schönen farblosen Blättchen krystallisierendes Produkt, das zur Reinigung im Vakuum sublimiert wurde und dann aus Wasser umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 107—108° korr. aufwies. Mischschmelzpunkt mit *p*-Oxyacetophenon ergab keine Depression. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach R a s t ergaben 2.307 mg Phenol in 18.830 mg Kampfer gelöst eine Depression von 29.5°, was einem Molekulargewicht von  $C_8H_8O_2$  entspricht. Zur genaueren Identifizierung des Phenols wurde nach der Arbeit von W e n e k i und S t ö b e r (B. 30, 1768) das Phenylhydrazon dargestellt, welches einen Schmelzpunkt von 136° korr. zeigte.

#### Analyse des *p*-Oxyacetophenons:

5.753 mg Substanz ergaben 14.920 mg CO<sub>2</sub>; 3.048 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für  $C_8H_8O_2$  C = 70.59%; H = 5.88%.

Gefunden: C = 70.75%; H = 5.93%.

Die salzsaure ausgeätherte Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und abermals ausgeäthert. Der Äther wurde stark konzentriert und gegen Wasser ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierte nach Einengen ein Körper in glänzenden Platten, der, im Vakuum sublimiert, einen Schmelzpunkt von 216—217° korr. hatte und mit Phloroglucin keine Depression ergab. Mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung tritt die für das Phloroglucin charakteristische Violettfärbung ein.

Aus der Natriumbicarbonatlösung wurden nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther nur braune Schmierer erhalten.

Kalischmelze: 0.5 g gereinigter Farbstoff wurde in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 250° erhitzt und

eine halbe Minute bei dieser Temperatur belassen. Bei 220—230° tritt lebhaftes Aufschäumen der Masse ein. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wie oben aufgearbeitet. Hiebei wurde im Natriumbicarbonatauszug eine Säure erhalten, die durch Sublimieren und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 210° korr. und ergab mit *p*-Oxybenzoesäure keine Schmelzpunktsdepression.

Bei dem alkalischen Abbau mit so verschärften Bedingungen wurde keine Ausbeute von *p*-Oxyacetophenon erhalten.

5.250 mg Substanz ergaben 11.700 mg CO<sub>2</sub> 2.196 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C = 60.85%; H = 4.36%.

Gefunden: C = 60.80%; H = 4.68%.

### 5. Oxydation des Dimethylfarbstoffes.

0.25 g Dimethylfarbstoff wurden in Aceton, welches über Kaliumpermanganat destilliert war, gelöst und unter Rühren mit einer 3%igen wäßrigen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis die rote Farbe des Permanganats bestehen blieb. Nach zwei Stunden wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, schwach alkalisch gemacht und das Aceton abdestilliert. Die verbleibende wäßrige Lösung wurde schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wurde der Rückstand im Vakuum sublimiert und aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Der erhaltene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 183—184° korr. und ergab mit Anissäure keine Schmelzpunktdepression.

### 6. Vergleich mit natürlichem Apigenin.

Apigenin stand uns in Form von Apigeninacetat aus der Herzigschen Sammlung zur Verfügung. Es wurde durch Verseifen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure, wie bei der Isolierung des Farbstoffes angegeben, in den freien Farbstoff übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 347° korr. lag. Der Vergleich mit unserem Produkt, der mittels Mischschmelzpunktes durchgeführt wurde, ergab keinen Unterschied. Wie bei der Darstellung unseres Dimethylproduktes verfahren wir auch mit der Herzigschen Substanz und konnten auch so ein Dimethylprodukt vom Schmelzpunkt 171° isolieren. Auch der Mischschmelzpunkt mit unserem Präparat lag bei 171°. Unser Vergleichspräparat, das wir in Form von Acetylapigenin vom Schmelzpunkt 182° korr. zur Verfügung hatten, wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf zu einem Mischschmelzpunkt mit unserem Acetyl-Apigenin aus den gelben Dahlien herangezogen. Auch dieser Mischschmelzpunkt lag bei 182° korr., zeigte also keine Depression.