



Greifswald, 5. Juli 1873.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

## 242. J. Piccard: Ueber das Chrysin und dessen Haloidderivate.

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Im Verlauf einer pflanzenchemischen Untersuchung, welche einen andern Zweck verfolgte, hatte ich vor einigen Jahren in den Pappelknospen (*oculi populi* der Apotheker) einen noch unbekanntem, scharf characterisirten gelben Farbstoff entdeckt und unter dem Namen Chrysin oder Chrysin säure beschrieben (schweizerische Polyt. Zeitschrift von Bolley, 9. Band, 1864, S. 137).

Mangel an Material, eine mehrjährige Krankheit und sonstige Abhaltungen haben mir nicht erlaubt, meine damaligen Angaben früher zu ergänzen, was ich im Folgenden zu thun beabsichtige.

Das Chrysin findet sich in den mit einem gelben, aromatischen, klebrigen Harze versehenen Knospen verschiedener *populus*-Arten, wie z. B. *p. pyramidalis*, *p. nigra* und besonders reichlich in der nordamerikanischen Art *p. monolifera* s. *balsamifera*, deren frische Herbst- oder Winterknospen gegen  $\frac{1}{400}$  ihres Gewichtes reines Chrysin liefern.

Zur Herstellung desselben wird der weingeistige Auszug von 100 Gewichtstheilen frischer Knospen mit 12 Th. krystallisirtem Bleizucker in geistiger Lösung bei 70° versetzt, am andern Tage vom gelblichbraunen, schlammigen Niederschlag filtrirt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zur Wiedergewinnung des Spiritus abdestillirt. Nach dem Erkalten giesst man die überstehende, wässrige, stark essigsäure Flüssigkeit ab, und löst das schwere, dickflüssige Harz in wenig heissem Spiritus wieder auf. Hat man das richtige Verhältniss des Bleizuckers getroffen, so scheidet sich nach wenigen Tagen die Hauptmasse des Chrysin in Form eines gelben krystallinischen Bleisalzes ab. Bei Anwendung von zu wenig Bleizucker findet die Ausscheidung sehr langsam, unvollkommen oder auch gar nicht statt. Ein zu grosser Ueberschuss ist ebenso wenig rathsam, sowohl wegen der darauf folgenden sehr umständlichen Ausfällung des Schwefelbleies, als auch, weil der gelbe Niederschlag, dessen Entfernung beabsichtigt wird, sich in überschüssigen Bleiacetat theilweise wieder auflöst. Ein Mitfällung des Chrysin ist bei dem Vor-

handensein von viel frei gewordener Essigsäure absolut nicht zu befürchten.

Zur Reinigung wird das rohe Chrysin am besten zuerst mit wenig kochendem absolutem Alkohol, dann mit Aether und Schwefelkohlenstoff von wachsartigen Fetten, Harzen und etwas Schwefel befreit; kochendes Wasser entzieht ihm Salicin und Populin; kochendes Benzin nimmt einen Körper auf, den ich weiter unten als Tectochrysin beschreiben werde; durch Schmelzen bei  $275^{\circ}$  werden verschiedene Verunreinigungen verkohlt; zur Entfärbung endlich kann man die geistige Lösung mit einigen Tropfen basischen Bleiessigs versetzen und vom flockigen Niederschlag filtriren, der alle fremden Farbstoffe niederreißt. Nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und zweimaliger Krystallisation aus Weingeist ist das Chrysin vollkommen rein.

### I. Chrysin.

In reinem Zustande stellt es hellgelbe, millimeterlange, aber dünne, glänzende Krystalltafeln dar, welche bei  $275^{\circ}$  C. zu einer braunen Flüssigkeit ohne Zersetzung schmelzen und wenig darüber in feinen Nadeln sublimiren. Von Alkohol erfordert es in der Siedhitze circa 50 Th., in der Kälte 180 Th. zur Auflösung. In kochendem Eisessig und Anilin ist es ziemlich reichlich, in Aether weniger, in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Chloroform, sowie in Benzin kaum, in Wasser gar nicht löslich. In wässerigen Alkalien hingegen löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe auf und kann, falls die Lösung nicht zu lange gekocht wurde, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Doch längeres Kochen mit fixen Alkalien, namentlich bei erhöhtem Druck, oder durch Erhitzen auf  $200\text{--}300^{\circ}$  mit Natronkalk in einer offenen Verbrennungsröhre, wird das Chrysin unter Entfärbung und Entwicklung einer höchst angenehm, bittermandelartig riechenden, öligen Flüssigkeit zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten ihr Ammoniak zum grössten Theil und hinterlässt unlösliches Chrysin. Aus einer ammoniakalischen Lösung wird es durch Baryum- und Calciumchlorid in Form einer schön chromgelben, microscopisch-krystallinischen Verbindung gefällt, welche sich jedoch in feuchtem Zustande an der Luft schwärzt und keine so constante Zusammensetzung zu haben scheint, wie ich es früher angenommen hatte. In alkoholischer Lösung wird das Chrysin durch Bleizucker oder Bleiessig theilweise gefällt, aber durch einen Ueberschuss des Reagens oder durch einige Tropfen Essigsäure sogleich wieder aufgelöst. Eisenchlorid erzeugt in der spirituösen Chrysinlösung eine schmutzig violette Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe auf, aus letzterer Lösung scheiden sich nach

einigen Augenblicken körnige Krystalle von Nitrochrysin aus. Eine interessante Reaction des Chrysin's mit den Halogenen wird weiter unten besprochen.

Ueber die Zusammensetzung und die Molekular-Formel des Chrysin's kann kein Zweifel bestehen. Dasselbe, nach verschiedenen Methoden und aus verschiedenen Materialien gewonnen, ist zu verschiedenen Zeiten 7 Mal in reinem Zustande, 1 Mal als Bromchrysin und 1 Mal als Nitrochrysin verbrannt worden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	70.23	70.26	70.84	70.85	—	—	70.33
H	4.20	4.10	4.52	4.10	4.11	3.89	4.33
O	25.57	25.64	24.64	25.05	—	—	25.34

Von den beiden Formeln,  $C_{11}H_8O_3$  und  $C_{15}H_{10}O_4$ , welche sich daraus ableiten lassen, hatte ich, bei meinen früheren Untersuchungen, auf Grund einer Barytverbindung, deren Zusammensetzung sich später als unbeständig erwies, die erste einfachere bis auf Weiteres angenommen, obschon alle Analysen mehr C und weniger H ergeben, als die Formel verlangt. Die weiter unten zu besprechenden Haloidderivate führen indess unzweifelhaft zur zweiten Formel mit  $C_{15}$ . Ob  $H_{10}$  oder  $H_{12}$ , kann kaum in Frage kommen, indem die Formel  $H_{15}H_{12}O_4$  4.69 pCt. Wasserstoff, also mehr als jede gefundene Menge, erfordern würde.

	Gefundenes Mittel von 7 Analysen.	Berechnet nach $C_{11}H_8O_3$ .	Berechnet nach $C_{15}H_{10}O_4$ .
C	70.50	70.21	70.86
H	4.18	4.26	3.95
O	25.32	25.53	25.19
	100.00	100.00	100.00

## II. Bibromchrysin.

Es gibt wenige Fälle, wo die Substitution auf eine so einfache, glatte Weise vor sich geht, wie hier. Vermischt man eine alkoholische Chrysinlösung mit überschüssigem Brom, so entsteht schon nach wenigen Secunden ein aus zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln bestehender, hellgelber Niederschlag. Auf einem Filter gesammelt, mit etwas bromhaltigem Alkohol ausgewaschen, über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, verwandelt er sich in eine leichte, verfilzte, seidenglänzende Masse, welche sich ohne Veränderung aufbewahren und über  $100^{\circ}$  erhitzen lässt.

Sie ist im höchsten Grade electrisch und lässt sich desshalb weder zerkleinern noch zerreiben, ohne dass die Theilchen nach allen Richtungen auseinander fliegen oder an andern Gegenständen hartnäckig hängen bleiben.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung vor sich geht, könnte vermuthen lassen, dass man es hier mit einem Additionsprodukt zu thun habe. Es gelang zwar nicht, die Menge des unzweifelhaft entstehenden Bromwasserstoffes, oder die des un-verbrauchten Broms zu titiren; aber die Analyse der Verbindung und namentlich die Analogie mit dem Jodderivate sprechen deutlich für die Annahme einer Substitution. Die Zusammensetzung des Produktes wurde in verschiedenen Proben nach folgenden Methoden bestimmt:

1) Durch Glühen der reinen Verbindung mit Aetzkalk und Fällen mit Silbernitrat; gefunden 37.93 pCt. und 37.80 pCt. Brom.

2) Durch Erhitzen mit Salpetersäure, Silbernitrat und Kaliumbichromat in zugeschmolzener Glasröhre auf  $200^{\circ}$  und nachheriges Behandeln des gelblichen Niederschlages mit schwefliger Säure; gefunden 38.70 pCt. Brom.

3) Durch Versetzen einer gewogenen Menge Chrysin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Brom und Eintrocknen des Ganzen, anfangs über conc. Schwefelsäure, später bei  $100^{\circ}$ . Für je 79 Gewichtszunahme wurde im Rückstand 80 Brom angenommen; gefunden 38.6 pCt. Es geht daraus hervor, dass die Substitution eine vollständige ist.

4) Verbrennung der reinen Verbindung mit Bleichromat:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{15}H_8Br_2O_4$ .
C	43.28 pCt.	43.69
H	2.05	1.94
Br	38.70	38.83
O	15.97	15.54
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00.

Die Substitution von Brom durch Hydroxyl ist mir nicht gelungen.

### III. Bijodchrysin.

Die Reaction zwischen Chrysin und Jod in alkoholischer Lösung verläuft sehr träge und unvollkommen; erst nach mehreren Minuten sieht man einzelne Nadeln erscheinen, welche sich sehr langsam vermehren. Setzt man hingegen einige Tropfen Jodsäure zu, so erfolgt die Reaction ebenso rasch, elegant und vollständig als beim Brom. Man hat es hier offenbar mit einer Substitution zu thun: der Austritt des Wasserstoffs wird durch den Sauerstoff der Jodsäure begünstigt. — Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Vermischen einer wässerig-alkalischen Chrysinlösung mit einer solchen von Jod in Jodkalium; in diesem Falle aber färbt sich der gelbe Niederschlag, sobald Jod in Ueberschuss vorhanden ist, braunschwarz, indem eine

oberflächliche Verbindung von Bijodchrysin mit überschüssigem Jod, ähnlich der Jodstärke, entsteht. Durch Behandlung mit Alkohol, sowie durch freiwillige Verdunstung nimmt diese Verbindung die normale hellgelbe Farbe des Bijodchrysin wieder an.

Das Bijodchrysin scheint nicht so beständig zu sein, wie das entsprechende Bromderivat. Vielleicht schon beim Auswaschen oder beim Trocknen, jedenfalls aber bei  $100^{\circ}$  verliert es an Gewicht und ändert seine Farbe. Dieses mit dem Umstand, dass beim Glühen mit Aetzkalk violette Dämpfe entstehen, welche möglicher Weise unvollkommen zurückgehalten werden und dass bei der Auflösung der geglühten Masse in Salpetersäure vor der Silberfällung ein geringer Jodverlust unvermeidlich ist, erklärt zur Genüge das Deficit von 2 pCt. Jod, das die Analyse ergibt. Gefunden 48.0 pCt. Jod; berechnet nach der Formel  $C_{15}H_8J_2O_4$ : 50.1 pCt. Jod.

#### IV. Chlorchrysin.

Die Entstehung von langen Nadeln, welche durch ihre äusseren Eigenschaften den beschriebenen Brom- und Jodverbindungen sich ganz analog zeigten, wurde beim Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung von Chrysin in Eisessig beobachtet, aber die Verbindung in zu geringer Menge erhalten, um analysirt werden zu können.

#### V. Nitrochrysin.

Chrysin säure löst sich in kalter, höchst conc. Salpetersäure reichlich auf; nach einigen Minuten erfolgt unter plötzlicher Erwärmung und Gasentwicklung die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Denselben Körper erhält man durch mehrmaliges Eindampfen von Chrysin mit verdünnter Salpetersäure. Es entstehen dabei salpeterige Dämpfe, viel Kohlensäure, ziemlich viel Oxalsäure, ein rothgelber harziger Nitrokörper, eine farblose, krystallinische, in Wasser etwas lösliche, sublimirbare Substanz und endlich dieselbe aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf Chrysin beobachtet wurde.

Die Reinigung des rohen Nitrochrysin gelang mir am besten, indem ich nach dem Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol auskochte und den schon ziemlich reinen Rückstand in Ammoniak auflöste. Dampft man die rothe ammoniakalische Lösung ein, so beobachtet man, dass sie bei einem gewissen Grade von Concentration unter Ammoniakverlust eine viel hellere Farbe annimmt und bald darauf zu einem Krystallbrei von nitrochrysin saurem Ammon erstarrt. Das schöne Salz wird durch Pressen von der Mutterlauge befreit und nach einmaligem Umkrystallisiren in wässriger Lösung mit einer Säure zersetzt. Der Schwefelmilch ähnliche Niederschlag stellt nach dem Auswaschen mit

Wasser und Weingeist vollkommen reines Nitrochrysin dar. Wegen der mannigfachen Verluste bei der Darstellung fällt die Ausbeute gering aus.

Das Nitrochrysin ist, wie die entsprechenden Brom- und Jodderivate in Alkohol, Aether, Benzin etc., fast ganz unlöslich; es löst sich reichlicher in kochendem Eisessig und Anilin, und kann daraus in grösseren Krystallen erhalten werden. Mit Ammoniak bildet es zwei Salze von geringer Beständigkeit, das basische, orangeroth gefärbte, ist sehr leicht löslich, verliert beim Kochen seiner Lösung Ammoniak und geht dabei in das saure, schwer lösliche, hellgelbe Salz über, welches durch wiederholtes Eindampfen noch weiter an Löslichkeit, nie aber seinen ganzen Ammoniakgehalt verliert (Unterschied von Chrysin).

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$ .
C	52.79 pCt.	52.32 pCt.
H	3.16	2.33
O	—	18.61
N	misslungen	26.74
		100.00.

Die misslungene N-Bestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht wiederholt werden, aber die Uebereinstimmung des Kohlenstoffs spricht für die Annahme von zwei Nitrylen, entsprechend den analysirten Bibrom- und Bijodchrysin.

Die Einwirkung von Natriumsulphydrat zur Ueberführung in einen Amidokörper konnte wegen Mangel an Material bisher nicht untersucht werden.

Es kann nach dem Mitgetheilten kaum einen Zweifel unterliegen, dass das Chrysin mit der Formel  $C_{15}H_{10}O_4$  ein Homolog im weitern Sinne des Alizarins und der Trangulinsäure ist (Ann. Chem. und Pharm. 165, 229). Mit der letzteren hat es die Eigenschaft gemein, zwei sehr substituierbare Wasserstoffatome zu besitzen. Die Diacetylverbindung ist noch nicht dargestellt, wird sich aber wahrscheinlich in derselben Weise erhalten lassen, wie bei der Trangulinsäure. Ueber das Verhalten des Chrysin gegen Alkalien und gegen Zinkstaub, sowie über die Beziehung desselben zu einem nahe verwandten noch unbekanntem Körper (welcher bei  $135^{\circ}$  schmilzt und in Benzin leicht löslich ist) hoffe ich nächstens berichten zu können.

Universitätslaboratorium Basel, Juni 1873.