

256. J. Piccard: Ueber die Constitution des Chrysin und des Tectochrysin.

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In früheren Mittheilungen (Berichte VI, S. 884, 890 und 1160) habe ich für das Chrysin und das Tectochrysin, auf Grund ihrer Haloïdderivate die Formeln $C_{15}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_4$ aufgestellt, nebenbei auf die Möglichkeit einer Homologie mit dem Alizarin hingewiesen, sonst aber die Frage der Constitution ganz unberührt gelassen. Ueber diesen letzteren Punkt will ich nun einer ausführlichen Arbeit, welche mit anderen als Festschrift zur Einweihung der neuen chemisch-physikalischen Anstalt in Basel vor Kurzem erschienen ist (Schultze's Universitäts-Buchdruckerei 1874) folgende kurze Notiz entnehmen.

I. Chrysin.

Mit Zinkstaub, genau unter denselben Umständen unter welchen Alizarin die schönste Sublimation von Anthracen liefert, wurde kein festes Hydrocarbür, sondern nur wenige Tropfen einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, welche alle äusseren Charaktere eines Gemenges von Benzol und Toluol zeigte, erhalten. Das Chrysin ist somit kein Derivat des Methylanthracens.

Von anderen Mitteln wurden, aber ohne positives Ergebniss, versucht: schweflige Säure, Natriumamalgam, Chromsäure, Kaliumpermanganat u. a. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure habe ich früher schon berichtet, dass neben einem Nitroderivat Kohlensäure, Oxalsäure und Benzoësäure entstehen.

Viel entscheidendere Resultate wurden mit kochenden Alkalien erzielt. Mit Barytwasser bei gewöhnlichem Druck verläuft die Zersetzung sehr träge; zugeschmolzene Glasröhren werden durch das Alkali bei 180 — 200° derart angegriffen, dass sie gewöhnlich springen; viel rascher aber nicht ohne heftiges Stossen, starkes Aufschäumen und noch andere praktische Schwierigkeiten, deren Ueberwindung anfangs einige Mühe kostete, erfolgt die Reaction mit concentrirter Kalilauge bei gewöhnlichem Druck im Kolben am Liebig'schen Kühler. Die Spaltung ist so vollständig und so glatt als nur wünschbar: es destillirt mit den Wasserdämpfen Acetophenon (Methylphenylketon) und es blieben im Rückstand an Kali gebunden: Benzoësäure, Essigsäure, Phloroglucin und die braunen Farbstoffe, welche überall als sekundäre Oxydationsprodukte des letzteren Körpers auftreten.

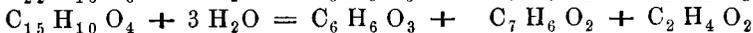
Nach Ueberführung des Aetzkalis in Carbonat, wobei Kieselsäurehydrat mit etwa unverändert gebliebenem Chrysin gefällt werden, entzieht absoluter Alkohol dem trockenen Rückstand die Salze der

beiden Säuren. Die mit fractionirter Krystallisation verbundene Ausfällung durch Schwefelsäure lieferte unter allen Umständen nur Benzoëssäure von 121° Schmelzpunkt und die Destillation des sauren Filtrats nur Essigsäure, welche als Silbersalz analysirt wurde. Der in Sulfat verwandelte Carbonatrückstand giebt dem Alkohol oder dem Aether neben etwas Farbstoff, Phloroglucin ab, dessen Reinheit durch fractionirte Fällung mit Bleiacetat, durch wiederholte Krystallisation und durch Analyse festgestellt wurde.

Ausser diesen drei Hauptzersetzungsprodukten, Benzoëssäure, Essigsäure und Phloroglucin, entstehen bei der Einwirkung von Baryt oder Kali auf Chrysin stets geringe Mengen eines flüchtigen Stoffes, welcher durch seinen äusserst angenehm bittermandel-salicylartigen Geruch lange vor den anderen aufgefallen war; er geht mit den Wasserdämpfen über, und sammelt sich unten im Destillat in Form von farblosen, öligen Tröpfchen, deren Menge leider sehr gering ist. Erst nachdem 40 Grm. Chrysin (die Hälfte meines ganzen Vorrathes) auf diese Weise verarbeitet wurden, erhielt ich eine zur Untersuchung genügende Quantität, circa 2 Grm. im Ganzen. Die durch eine einfache Rectification von der Hauptmasse des Wassers befreite, stark lichtbrechende, bewegliche Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte zu grossen wasserhellen rhombischen Tafeln, welche bei 15° schmelzen, bei 200° sieden. Aus der Dampfdichtebestimmung, welche nach Gay-Lussac ausgeführt, 3.97, d. h. ein Molekulargewicht von 115, und aus einer Verbrennung, welche 78.9 pCt. C und 6.8 pCt. H. ergab, berechnet sich die Formel C_8H_8O , das heisst diejenige des Methylphenylketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

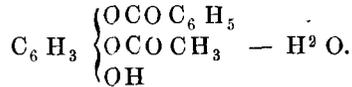
Die geringe Menge (5 bis 6 pCt.), in welcher dieses letztere Zersetzungsprodukt auftritt, deutet darauf hin, dass es schwerlich ein constitutives Derivat des Chrysin sein könne, sondern viel eher als secundäres Produkt der gegenwärtigen Einwirkung des Acetates und des Benzoates, beider im *statu nascendi* zu betrachten ist, trotz der niedrigen Temperatur, bei welcher die Reaction verläuft. Es wäre wohl von Interesse in dieser Richtung nach analogen Fällen zu suchen.

Die verhältnissmässig leichte und jedenfalls sehr glatte Spaltbarkeit des Chrysin durch Kalilauge, macht es wahrscheinlich, dass man es hier mit einer ätherartigen Verbindung zu thun habe, in welcher das Phloroglucin — wie in den Seifen der ebenfalls dreiatomige Glycerinalkohol — das positive Radical, Benzoëssäure und Essigsäure die negative Radicale liefern. Zwischen den beiden Formeln:

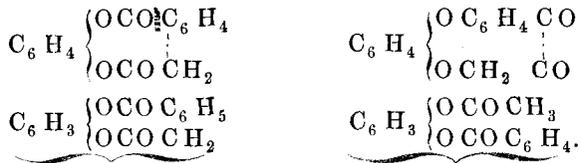


kann ausser der Elementaranalyse, welche viel eher zu Gunsten der zweiten spricht, nur das quantitative Verhältniss der Zersetzungspro-

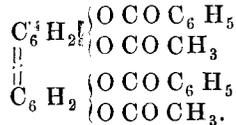
dukte den definitiven Entscheid geben; und von den drei Zersetzungsprodukten eignet sich offenbar die Benzoësäure am besten, welche mit beinahe quantitativer Genauigkeit bestimmt werden kann. Die erste Formel erfordert 65 pCt., die zweite 48 pCt.; gefunden 42—45 pCt. Benzoësäure. Das Chrysin ist darnach zu betrachten, als ein Phloroglucin, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweites durch Acetyl ersetzt, und das dritte Hydroxyl ganz als Wasser ausgetreten ist:



Es fragt sich nun: wo muss das Wasser genommen werden? Geschieht dieses im Innern eines einzigen Moleküles so hätte man abgesehen von chinonartigen Verbindungen, die Wahl zwischen verschiedenen Formeln, welche dadurch charakterisirt sind, dass die zwei Seitenketten unter sich oder eine derselben mit dem Benzolkern doppelt verbunden wären. Z. B.:



Verlieren hingegen zwei Moleküle zusammen zwei Wasser, so findet die Doppelbindung zwischen beiden Benzolkernen statt:



Es ist zwar bei den aromatischen Körpern eine derartige Doppelbindung zweier Benzolkerne nirgends sicher constatirt; aber unter den Fettkörpern giebt es analoge Fälle genug, welche eben dadurch ausgezeichnet sind, dass die Auflösung des Moleküls in Folge von Wasseraufnahme gerade an der Doppelbindung mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht, indem von den vier frei werdenden Valenzen zwei durch H und zwei durch OH gesättigt werden.

Versuche das Chrysin durch directe Wasseraufnahme in den gesättigten Körper $\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_5$ zu verwandeln, haben bisher zu keinem Resultat geführt.

Zum Schlusse entnehme ich noch der oben citirten Arbeit, dass die nun gelungene Darstellung des Chlorchrysin zu derselben Formel $\text{C}_{15} \text{H}_8 \text{Cl}_2 \text{O}_4$ geführt hat, wie die übrigen Haloödderivate.

II. Tectochrysin.

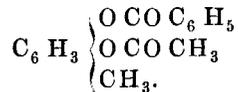
Die Gewinnung einer neuen kleinen Portion Tectochrysin hat mir erlaubt meine früheren Angaben — bis auf diejenige des Schmelzpunktes, welcher bei 163° und nicht wie früher irrthümlich angegeben bei 130° liegt — zu bestätigen und in einigen Punkten zu ergänzen.

Eine zweite Elementaranalyse gab:

	Gefunden.	Berechnet nach C ₁₆ H ₁₂ O ₄ .
C	71.23	71.65
H	4.52	4.44.

Da sich aus der mittleren Zusammensetzung der Haloödderivate des Chrysin und des Tectochrysin eine Differenz im Molekulargewicht von 15 ergibt, darf kaum noch ein Zweifel bestehen, das letzteres das nächsthöhere Homolog des ersteren ist.

Gegen Alkalien zeigt das Tectochrysin eine viel grössere Widerstandsfähigkeit, was sich am einfachsten durch den Mangel einer Doppelbindung erklären liesse. Sonst aber konnte mit aller Entschiedenheit Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Vom Phloroglucin war entweder durch das längere Kochen alles verharzt worden oder von anfang an nichts vorhanden. Statt dessen scheint das Tectochrysin einen orcinartigen Körper zu enthalten und folgende Constitution zu haben:



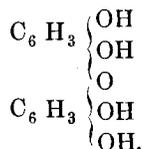
III. Ueber ein Phloroglucinanhydrid.

Bei einem Versuche Phloroglucin von beigemengter Benzoësäure durch Sublimation zu befreien, stieg die Temperatur unversehens zu hoch, und das Ganze schmolz unter scheinbarer Verkohlung. Die dunkle blasige Masse schmeckte nicht im Geringsten mehr süß und gab dem Aether, diesem ausgezeichneten Lösungsmittel des Phloroglucins, so gut wie gar nichts ab. Durch viel kochendes Wasser wurde ein Stoff extrahirt, welcher sich beim Erkalten in Form eines weissen, amorphen, geschmacklosen Pulvers ausschied, und nach zweimaliger Reinigung mit Wasser und Aether folgende Zusammensetzung zeigte:

	Gefunden bei 130° getrocknet.	Berechnet nach C ₁₂ H ₁₀ O ₅ .
C	61.25	61.53
H	4.43	4.28
O	34.32	34.19
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00.

Diese, so viel mir bekannt ist, noch nicht beschriebene Verbindung, erweist sich somit als ein durch Anhydrirung condensirtes

Phloroglucin, welches zum letzteren in demselben Verhältniss steht, wie die Stärke zum Traubenzucker. Ihre Constitution ist wohl ohne Zweifel:



Universitätslaboratorium Basel, 10. Juni 1874.

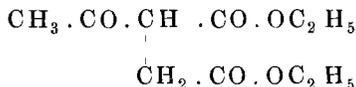
257. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meinem letzten, im 9. Hefte, S. 683 abgedruckten Berichte wurden in weiterer Verfolgung der Acetessigester-Synthesen einige neue Thatsachen festgestellt.

XVI. Der von Hrn. Dr. Ruegheimer durch genaue Zersetzung von Natriumacetessigester mit Jod dargestellte Diacetbernsteinsäureester bildet in reinem Zustande vollkommen farblose und durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche, rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 77° liegt. Die Verbindung ist bei höherer Temperatur ausserordentlich unbeständig und fängt schon beim Schmelzen an, sich zu zersetzen. Die Analyse ergab 55.85 pCt. Kohlenstoff und 7.30 pCt. Wasserstoff gegen 55.82 und 6.98 pCt., welche die Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{18} \text{O}_6$ verlangt.

XVII. Der von Hrn. Dr. Conrad aus reinem Natriumacetessigester und Monochloressigester dargestellte Acetbernsteinsäureester kann — allerdings unter jedesmaliger partieller Zersetzung — destillirt werden. Der Siedepunkt wurde bei dreimal wiederholter Fractionirung bei 260° bis 263° gefunden. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1.079 specif. Gewicht bei 21° gegen Wasser von $17^{\circ}.5$. Sie lieferte 55.63 pCt. Kohlenstoff und 7.45 pCt. Wasserstoff, während sich aus der Formel



beziehungsweise 55.55 und 7.56 berechnen. Bei der Destillation hinterbleibt stets ein dunkler, an Dehydracetsäure reicher Rückstand.

XVIII. Ganz ähnliche Eigenschaften hat der von Hrn. L. Ehrlich aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester gewonnene Acetmalonsäureester, dessen Hauptmenge nach mehrmaliger, eben-