

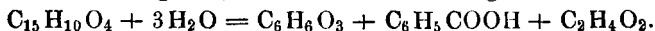
541. St. v. Kostanecki: Ueber das Chrysin.

(Eingegangen am 27. November.)

Das Chrysin und das Tectochrysin, zwei gelbe Farbstoffe der Pappelknospen, sind von Piccard entdeckt und trotz ihrer schwierigen Zugänglichkeit einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ unterzogen worden. Die wesentlichsten Ergebnisse Piccard's lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Chrysin besitzt die Formel $C_{15}H_{10}O_4$.

2. Beim Kochen mit Alkali erleidet es eine glatte Spaltung in je ein Molekül Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure.



Ausser diesen Spaltungsproducten tritt noch in geringer Menge Acetophenon auf.

3. Beim Alkyliren des Chrysin's entstehen Monoalkyläther; der Monomethyläther ist identisch mit dem natürlichen Tectochrysin. Sämmtliche Alkyläther sind in Alkali unlöslich.

Auf Grund dieser Thatsachen war man zu jener Zeit, in welcher das Verhalten der Phloroglucinderivate nicht so bekannt war wie heute, wohl berechtigt, anzunehmen, dass im Chrysin ein Phloroglucinrest enthalten sei, der nur noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt. Versucht man jetzt indessen, ausgehend von der inzwischen erkannten Constitutionsformel des Phloroglucins, aus dieser sowie den Formeln der Benzoë- und Essigsäure unter Wegnahme der Elemente von 3 Mol. Wasser ein Formelbild für das Chrysin zu construiren, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten, namentlich wenn man dem Auftreten des Acetophenons Rechnung tragen will, welches, wie Piccard mit Recht hervorhebt, »ein Wink ist für die Existenz einer intimeren Bindung der beiden Säureradicale Acetyl und Benzoyl«.

Viel leichter gestaltet sich dagegen die Aufstellung einer Constitutionsformel für das Chrysin, wenn man zwei freie Hydroxyle im Chrysin annimmt. Es erscheinen alsdann, unter alleiniger Berücksichtigung der von Piccard festgestellten Thatsachen, zwei Formeln für das Chrysin möglich, zwischen welchen ein leicht auszuführender Versuch entscheiden konnte.

Dass im Chrysin beim Methyliren ein Hydroxyl unangegriffen bleibt, war nach den Erfahrungen, die ich beim Studium der Oxyxanthone gesammelt habe, sehr wahrscheinlich. Gemeinsam mit Dreher habe ich nämlich gezeigt²⁾, dass in den Oxyxanthonen das Hydroxyl, welches in Orthostellung zum Carboxyl steht, sich nicht methyliren lässt. Daher liefern diejenigen Polyoxyxanthone, die sich

¹⁾ Diese Berichte, 6, 884 und 1160; 7, 888 und 1485; 10, 176.

²⁾ Diese Berichte 26, 71.

wie das 1.3-Isoeuxanthon und das Gentisein¹⁾, vom Phloroglucin ableiten, infolge der Anwesenheit des Hydroxyls in der angegebenen Stellung, stets nur partiell methylierte Aether. Nun zeigen einige gelbe Pflanzenfarbstoffe, wie mehrfach auch an dieser Stelle hervorgehoben wurde, in dieser Hinsicht eine sehr weitgehende Analogie mit den Oxyxanthonen. Das Quercetin derivirt vom Phloroglucin und wird nach Herzig²⁾ nicht vollständig methyliert. Das Chrysin, das auch mit dem Phloroglucin in Zusammenhang steht, konnte also gleichfalls sich den Oxyxanthonen ähnlich verhalten.

Die Angabe Piccard's, dass die Alkyläther des Chrysin's in Alkali unlöslich sind, widersprach dieser Annahme durchaus nicht. Die partiell methylierten Oxyxanthane sowie das 1-Oxyxanthon werden ebenfalls von wässrigem Alkali nicht aufgenommen, da ihre Alkalisalze unlöslich sind. Und doch lassen sich diese Salze erhalten, wenn man die freien Verbindungen in Alkohol löst und die Lösung mit Alkali versetzt. Allerdings werden diese Salze beim Auswaschen mit Wasser mehr oder weniger zersetzt. Die Chrysinalkyläther konnten ein ähnliches Verhalten zeigen, was ich experimentell zu prüfen beschloss.

Das schwer zu beschaffende Ausgangsmaterial verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Piccard, dem ich für die Ueberlassung sehr schön krystallisirten Chrysin's und Tectochrysin's zu wärmstem Danke verpflichtet bin. Ausser den genannten Präparaten übergab mir Hr. Piccard auch ein acetyliertes Chrysin nebst folgender bisher noch nicht publicirter Angabe darüber:

»Acetylchrysin. Dargestellt im Jahre 1885 durch Kochen des Chrysin's mit Essigsäureanhydrid und entwässertem, essigsäuren Natron. Mit $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge verseift, und mit $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure ausgefällt. Aus der Differenz ergiebt sich 1.85 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Chrysin ($C_{15}H_{10}O_4$)«.

Dieses damals auffallende Resultat stimmt mit der oben angenommenen Formel des Chrysin's, $C_{15}H_8O_2(OH)_2$ ganz gut überein. Die bei der Verseifung erhaltenen Zahlen beweisen, dass Piccard die experimentellen Daten für die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Chrysin bereits seit längerer Zeit besass.

Das Diacetylchrysin, $C_{15}H_8O_2(O CO CH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, in weissen Nadeln, die bei 185° schmelzen. Die Analyse bestätigte, dass zwei Acetylgruppen vom Chrysin aufgenommen werden:

(¹ Dass das Gentisein ein Trioxyxanthon ist, ergiebt sich aus seiner Synthese, die Tambor und ich kürzlich ausgeführt haben. (Monatshefte für Chemie, Novemberheft.)

²⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 889.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OH)(OCOCH_3)$
 Procente: C 68.91, H 4.05,
 Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$
 Procente: C 67.45, H 4.14,
 Gef. » » 67.23, » 4.51.

Dass die Chrysinalkyläther ganz ähnliche Natriumsalze wie das 1-Oxyxanthon liefern, habe ich sowohl beim Tectochrysin (Chrysinmonomethyläther) als auch beim Chrysinmonoamyläther festgestellt. Löst man beide Verbindungen in Alkohol und setzt zu ihren Lösungen vorsichtig Natronlauge bis zur schwachen Trübung hinzu, so krystallisiren die Salze in feinen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus, welche selbst in kochendem Wasser fast vollständig unlöslich sind, dabei aber von demselben grössten Theils zersetzt werden unter Abgabe des Alkalis an das Wasser und Rückbildung von Tectochrysin.

Die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe im Tectochrysin wurde noch durch die Darstellung seiner Acetylverbindung bewiesen.

Acetyl-Chrysinmonomethyläther, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$.

In der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt der Acetyl-Chrysinmonomethyläther aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$.
 Procente: C 69.68, H 4.52.
 Gef. » » 69.29, » 4.90.

Für die Ermittlung der Constitutionsformel des Chrysin ist die Auffindung des Acetophenons unter den Spaltungsproducten von grossem Werthe. Augenscheinlich verdankt es seine Entstehung einer neben der Hauptspaltung (in Phloroglucin, Essigsäure und Benzoësäure) verlaufenden Nebenreaction:

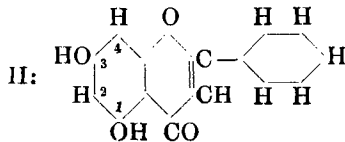
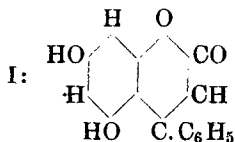


Die Spaltung des Chrysin liefert also neben Phloroglucin

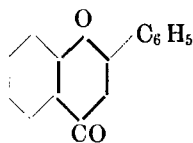
einerseits: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2$,

andererseits: $C_6H_5 \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH$,

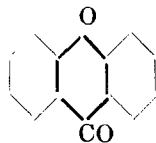
was für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Chrysin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist, spricht. Dieser Anschauung tragen zwei Formeln für das Chrysin Rechnung, zu denen man in ungezwungener Weise gelangt, wenn man die Formeln des Phloroglucins und der Benzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Wassermoleküle mit einander combinirt:



Die erstere Formel, wonach das Chrysin ein *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin wäre, erklärt die Eigenschaften des Farbstoffs nicht so gut wie die zweite. Dass sie in der That auszuschliessen ist, ergibt sich aus dem directen Vergleich des Chrysin mit dem aus Phloroglucin und Benzoylessigäther erhaltenen ¹⁾ *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin. Die beiden Verbindungen zeigen vollständig verschiedene Eigenschaften. Die Formel II, welche nun für das Chrysin übrig bleibt, überrascht durch die Einfachheit, mit der sie das Chrysin mit den Oxyxanthonen in Beziehung bringt. Die Muttersubstanz des Chrysin wäre ein phenylirtes Pheno- γ -Pyron, während das Xanthon ein Dipheno- γ -Pyron ist.



Muttersubstanz des Chrysin



Xanthon.

Das verschiedene Verhalten der beiden Hydroxyle des Chrysin beim Methylieren erklärt sich in Analogie zu den bei den Oxyxanthonen von Dreher und mir (l. c.) ermittelten Verhältnissen ohne weiteres. Die Eigenschaft der Chrysinäther, unlösliche, intensiv gelbe Natronsalze zu liefern, ist ganz analog wie bei den Oxyxanthonen durch die Orthostellung des frei gebliebenen Hydroxyls zu dem Carboxyl bedingt. Auch die Spaltung des Chrysin durch Alkali und das Auftreten verschiedener Zerfallproducte lässt sich unter Berücksichtigung der beim Xanthon (und den Oxyxanthonen) festgestellten Thatsachen leicht erklären. Unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser wird bei beiden Verbindungen der Pyronring an derjenigen Stelle, an der das ätherartig gebundene Sauerstoffatom steht, gesprengt, und nun entsteht beim Chrysin das Benzoyl-Aceto-Phloroglucin. Der Benzoylessigsäurerest erleidet alsdann sowohl die Säurespaltung (Bildung von Essigsäure und Benzoësäure) als auch die Ketonspaltung (Auftreten von Acetophenon).

Schliesslich mag darauf hingewiesen werden, dass das Chrysin, wenn es nach obiger Ableitung ein Ketonoxyd mit 15 Kohlenstoffatomen ist, als ein wichtiges Zwischenglied zwischen den Oxyxanthonen und den anderen gelben Pflanzenfarbstoffen mit 15 Kohlenstoffatomen erscheint.

Dass das Fisetin und das Quercetin als Oxyderivate der Muttersubstanz des Chrysin angesehen werden können, glaube ich aus den Angaben Herzig's ²⁾ folgern zu dürfen. Bei der Einwirkung von Kali

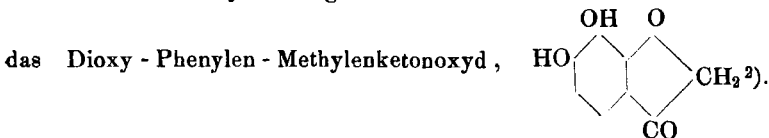
¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

²⁾ Monatshefte für Chemie 12, 177; 14, 38.

wird auch in diesen Farbstoffen höchst wahrscheinlich der Pyronring geöffnet, und es erleidet alsdann der Säurerest des entstandenen Oxyketons die Säurespaltung; hingegen ist die eigentliche Ketonspaltung von Herzig nicht beobachtet worden. Wenn aber auch der Zerfall dieser Farbstoffe analog dem beim Chrysin festgestellten Hauptvorgang sich abspielt, so zeigen doch die einerseits von Piccard, andererseits von Herzig isolirten Endproducte eine geringe Abweichung. Während nämlich beim Chrysin beide Säurereste abgespalten werden, bleibt beim Fisetin ein Säurerest (Glycolsäurerest) an das Phenol gebunden¹⁾. Man muss indessen berücksichtigen, dass beide Forscher unter ganz verschiedenen Bedingungen gearbeitet haben und dass Piccard den freien Farbstoff, Herzig das Alkylderivat der Reaction unterworfen hat. Ueberdies kann das verschiedene Verhalten auch durch die Natur des Phenols und der entstehenden Säuren bedingt sein.

Die Richtigkeit der oben vorgeschlagenen Formel für das Chrysin soll nun auf synthetischem Wege geprüft werden. Verbindungen, die dem Chrysin ganz analog constituirt wären, sind bisher nicht bekannt.

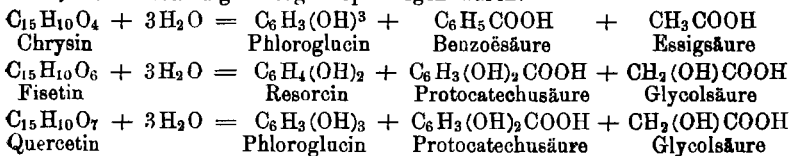
Von den Ketonoxyden sind bislang nur die Xanthone (Oxyde eigentlicher aromatischer Ketone) ausführlicher untersucht worden. Vor Kurzem gelang es aber Nencki, eine Verbindung darzustellen, die sich von dem Oxyd eines gemischten Ketons ableitet. Es ist dies



Auf ähnliche Ketonoxyde und Oxy-Ketonoxyde, sowie auf ihre Phenylabkömmlinge soll nun gefahndet werden.

Bern, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Die vollständig analogen Spaltungen wären:



²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1893, 1, 110.