

### 3. G. Darier: Ueber Chrysin.

(Eingegangen am 28. December.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe, welcher vermuthete, dass das Chrysin  $C_{15}H_{10}O_4$  eine dem Euxanthon ähnliche Constitution besitze, habe ich eine Untersuchung dieses von Piccard in den Pappelknospen aufgefundenen gelben Farbstoffs unternommen. Durch die Uebernahme einer Assistentenstelle hat meine Untersuchung eine Unterbrechung erlitten; ich theile nun meine Resultate mit, da sie im Allgemeinen zu denselben Schlussfolgerungen führen, wie die im letzten Heft dieser Berichte (S. 2901) von St. v. Kostanecki über Chrysin veröffentlichten.

Das zu meinen Versuchen benutzte Chrysin hatte ich nach den Angaben von Piccard dargestellt und ungefähr dieselbe Ausbeute (2.5—3 g aus 1000 g Pappelknospen) erhalten. Versuche, die Gewinnung desselben zu vereinfachen, hatten bisher kein günstiges Resultat geliefert.

Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, das Chrysin in ein Phenylhydrazon oder ein Acetoxim überzuführen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es sich von einem eigentlichen Keton herleitet und spricht dieses negative Resultat vielmehr dafür, dass es wie das Euxanthon einen Pyronring enthält.

Um die Anzahl der Hydroxyle zu bestimmen, habe ich in ähnlicher Weise wie v. Kostanecki die Aether untersucht und gleichfalls die Acetylverbindung des Tectochrysin erhalten, welche bei  $148^{\circ}$  schmolz und deren Analyse der Formel  $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(O.COCH_3)$  entsprach. Sie stimmt also mit dem von Kostanecki beschriebenen Acetylchrysinmethylether überein. Die Untersuchung der Aether, welche ich nach Beschaffung neuen Materials fortsetzen wollte, werde ich in Folge der Publication von Kostanecki nicht weiterführen.

Zu der Ansicht, dass das Chrysin zwei Hydroxyle enthält, bin ich ferner durch die Untersuchung des bisher nicht bekannten Dinitrochrysin gelangt. Piccard hatte beim Behandeln von Chrysin mit verdünnter Salpetersäure ein Mononitrochrysin und ausserdem Oxalsäure und Benzoësäure erhalten.

Ich habe die Einwirkung etwas stärkerer Salpetersäure versucht, um zu sehen, ob Chrysin wie Euxanthon in Dinitroresorcin sich überführen lässt. Chrysin wurde während 20—30 Minuten mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht gekocht, dann das Product zum Verjagen der meisten Salpetersäure auf dem Wasserbade concentrirt und dann mit Wasser versetzt. Es blieb eine röthlich gefärbte Verbindung ungelöst, welche, aus Alkohol krystallisirt, in rosenrothen Blättchen erhalten wurde. Sie löst sich in Wasser sehr wenig, reichlicher,

doch auch wenig in Alkohol. Alkalien lösen sie leicht und sind die Lösungen gelb gefärbt. Das Dinitrochrysin schmilzt bei 272° (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9O_4(NO_2)_2$ .

Procente: C 52.32, H 2.32, N 8.14.

Gef. » » 52.24, » 2.59, » 8.37.

Wird dasselbe längere Zeit mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht gekocht, so entsteht wesentlich Oxalsäure und Benzoësäure.

Mit Essigsäureanhydrid während 2—3 Stunden auf 130—135° erhitzt, wurde es in ein Acetylderivat verwandelt. Dasselbe wurde mit Wasser gefällt, mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol krystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln, welche bei 229° (uncorr.) schmelzen und in Benzol gut und in Alkohol unlöslich sind. Die Analyse entspricht genau einem Diacetyldinitrochrysin.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(O.COCH_3)_2$ .

Procente: C 53.28, H 2.80.

Gef. » » 53.34, » 2.90.

Beweisender noch für das Vorhandensein zweier Hydroxyle ist die Zusammensetzung der Salze.

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung von Dinitrochrysin mit alkoholischem Kalihydrat als eine gelbe, krystallinische Fällung erhalten. In Wasser ist es sehr löslich. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes entsprach der Formel  $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(OK)_2 + H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente: C 41.08, H 1.82, K 17.80.

Gef. » » 41.21, » 1.93, » 17.50.

Das Calciumsalz wurde durch Fällen der Lösung von Dinitrochrysin in Ammoniak durch Chlorcalcium erhalten. Das bei 140° getrocknete Salz verlor auch bei 160—170° nichts mehr an Gewicht und entspricht der Calciumgehalt der Formel  $C_{15}H_8O_2(NO_2)_2O_2Ca$ .

Analyse: Ber. Procente: Ca 10.47.

Gef. » » 10.12.

Aus diesen Analysen geht also wie aus den Untersuchungen von Kostanecki hervor, dass das Chrysin zwei Hydroxyle enthält und spricht das oben angeführte Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sowie die Aehnlichkeit zwischen Chrysin und Euxanthon für das Vorhandensein eines Pyronrings, wie dies in der von Kostanecki aufgestellten Formel einen den bisher bekannten That-sachen entsprechenden Ausdruck findet.

Gef. Universitätslaboratorium.