

die bei der Zerlegung durch Wasser in Nitrosobenzol und Benzol gespalten wird, in die feste Additionsverbindung umzulagern. Die experimentellen Daten für das Ditolyhydroxylamin werden in einer späteren Abhandlung gebracht werden.

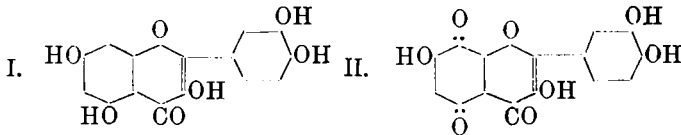
65. M. Nierenstein:

Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. II.

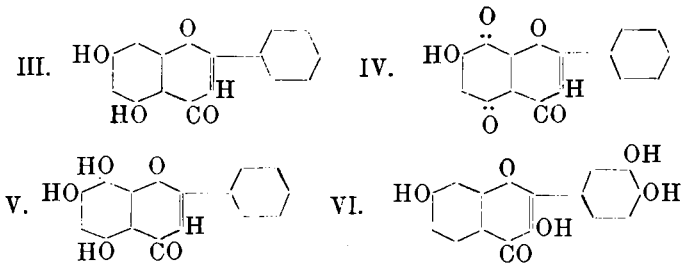
Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Chrysin.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Vor kurzem haben Nierenstein und Wheldale¹⁾ über ein Oxydationsprodukt des Quercetins (I.), das Querceton (II.), berichtet und auf sein anthocyanin-artiges Verhalten hingewiesen.



Ich habe nun des weiteren diese Reaktion auf das Chrysin (III.) übertragen und das rote Chryson (IV.), das die Reaktionen für Anthocyanin gibt, erhalten. Wie das Querceton, so geht auch das Chryson bei der reduzierenden Acetylierung und darauffolgender Verseifung in das hydroxylreichere gelbe Oxy-chrysin (V.) über.



Diese Oxydation verlief dagegen negativ beim Fisetin (VI), was mit seiner Konstitution und unserer Formulierung des Oxydationsvorganges im Einklange steht.

Oxydation des Chrysin (III) zum Chryson (IV).

2 g Chrysin — aus einer Populusart nach Piccard²⁾ gewonnen — werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Chromsäure in 80 ccm

¹⁾ B. 44, 3487 [1911].

²⁾ B. 6, 884, 1160 [1873]; 7, 888, 1485 [1874].

Eisessig unter starker Kühlung in je 100 ccm versetzt und auf der Schüttelmaschine 48 Stunden geschüttelt. Die Ausscheidung des Chrysons beginnt in 5—6 Stunden; man erhält am 3. Tage 1.28 g des trocknen Produkts, was 54 % der Theorie entspricht. Das Chryson stellt so ein rotes, amorphes Pulver dar. Es krystallisiert aus Chinolin und Alkohol in tiefroten, das Licht stark reflektierenden Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen. Das Krystallisationsprodukt enthält Chinolin und Alkohol, von denen es sich durch Waschen mit Äther befreien läßt. Außer in Chinolin, ist das Chryson in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkali löst es sich mit blauer und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Bei Zusatz von einer Spur Chrysin zur alkalischen Chrysonlösung erhält man eine schöne blaugrüne¹⁾ Färbung.

Für die Analyse wurde das Produkt längere Zeit bei 160° getrocknet.

0.1722 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₅H₈O₅ Ber. C 67.16, H 2.98.

Gef. » 66.94, » 3.04.

Monoacetyl-chryson. Das Chryson läßt sich mittels konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid acetylieren. Aus viel absolutem Alkohol krystallisiert es in roten Nadeln, die bei 324—326° unter starker Zersetzung schmelzen; jedoch ist der erwähnte Schmelzpunkt nicht scharf.

0.2016 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₇H₁₀O₆. Ber. C 65.80, H 3.22.

Gef. » 65.89, » 3.81.

Acetylierende Reduktion des Chrysons (IV)

zum Oxy-chrysin (V).

1 g Chryson, in 50 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, wird am Rückflußkühler mit 15 g Zinkstaub gekocht und heiß filtriert. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich das acetylierte Oxychrysin als weißes, amorphes Pulver aus. Aus diesem wird das

1.3.4-Trioxo-flavon (V)

durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, die bei 304—305° schmelzen. Ähnlich dem Chrysin (1.3-Dioxy-flavon) sublimiert es, wenn über den Schmelzpunkt erhitzt, in kleinen Nadeln. Es ist ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Anilin löslich, schwerer in heißem Wasser; dagegen löst es sich kaum in Benzin und Aceton. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe, die bei län-

¹⁾ Vergl. Nierenstein und Wheldale, B. 44, 3489 [1911] Fußnote.

