

Über Gallo- und Resoflavin

von

J. Herzig und R. Tscherne.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1904.)

Das Galloflavin wurde zuerst von R. Bohn in der Bad. Anilin- und Sodafabrik entdeckt und entsteht bei der Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Ätzkali und bei niedriger Temperatur. Bohn und Graebe¹ haben dann diese Verbindung untersucht und mit einiger Réserve als wahrscheinliche Formel, $C_{13}H_6O_9$, aufgestellt. Auch in Bezug auf die Zahl der Hydroxylgruppen äußern sich die Autoren nicht mit absoluter Sicherheit. Seitdem ist unsere Kenntnis über diesen Körper nicht wesentlich gefördert worden.

Von zwei Gesichtspunkten aus schien es uns von Wert die Untersuchung dieses Farbstoffes wieder aufzunehmen. Man konnte daran denken, irgend welchen Zusammēhang mit dem jetzt so gut bekannten und studierten Flavon- und Flavonolderivaten anzunehmen und dies wäre umso wichtiger, als die Bildung gelber Farbstoffe aus den aromatischen Oxyssäuren eine ganz allgemeine Reaktion zu sein scheint.

Unter Nr. 85390 (D. R. P.) hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik ein von O. Bally aufgefundenes Verfahren patentiert zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxykarbon-

¹ Berl. Ber. XX, 2327 (1884).

säuren durch Oxydation mittelst Persulfat in schwefelsaurer Lösung oder durch die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes. In der Patentschrift werden die Verbindungen aus Salicylsäure, *m*-Oxy-, sym. *m*-Dioxybenzoesäure und deren Ester, Gallussäure und deren Ester, sowie Tannin angeführt und nach der Beschreibung lag die Vermutung sehr nahe, daß der mit Persulfat aus Gallussäure erhaltene Körper mit Galloflavin identisch wäre.

Unsere bei der Untersuchung dieser Verbindungen erhaltenen vorläufigen Resultate wollen wir nun zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes kurz mittheilen.

Das Galloflavin haben wir bis in die letzte Zeit immer durch Zersetzen des reinen Acetylproductes mittels Schwefelsäure dargestellt, ein Verfahren, welches schon Bohn und Graebe angewendet haben. In der letzten Zeit hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik uns mit großer Liebenswürdigkeit ein reines schön kristallisierendes Galloflavin zur Verfügung gestellt und wir genügen nur einer angenehmen Pflicht, wenn wir schon hier für das große Entgegenkommen und für die wiederholte tatkräftige Unterstützung unseren besten Dank aussprechen. Wir sind auch in der Lage die Darstellungsweise dieses kristallisierten Präparates mitzuteilen. 12 g reines Galloflavin in Teigform werden mit einem Liter Wasser und einem Liter gewöhnlichen Alkohol vermischt und auf dem Wasserbad auf 80 bis 85° C. erhitzt. Man löst das Galloflavin mit 10 *cm*³ Natronlauge 30° Bé. auf, filtriert rasch und fällt mit 40 *cm*³ reiner Salzsäure bei 80 bis 85° aus. Das Galloflavin kristallisiert dann in dünnen Plättchen aus. Die Aschenbestimmung, welche wir ausgeführt haben, ergab folgendes Resultat:

0·2838 g Substanz gaben 0·0002 g Asche.

0·3271 g Substanz gaben 0·0002 g Asche.

1·0014 g Substanz gaben 0·0006 g Asche.

Der von Bohn und Graebe gefundene Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 50·81 und 51·2 %, der Wasserstoffgehalt wurde zu 2·24 bis 2·67 % ermittelt. Wie die Autoren angaben, entsprechen diese Zahlen am besten der Formel C₁₃H₈O₉, weniger gut den Ausdrücken C₁₃H₈O₉ oder C₁₄H₈O₁₀.

	Berechnet für		
	$C_{18}H_6O_9$	$C_{18}H_8O_9$	$C_{14}H_8O_{10}$
C	50·98	50·64	50·00
H	1·96	2·59	2·38

Zahlreiche von uns ausgeführte Analysen der Substanz von verschiedener Darstellung lieferten das Resultat C: 50·84 bis 51·76; H 2·27 bis 2·79. Mit Rücksicht auf diese Umstände haben wir die Bestimmung des Kohlenstoffes im geschlossenen Rohre mit Bleichromat vorgenommen, und zwar mit folgendem Resultate:

- I. 0·1755 g Substanz gaben 0·3344 g Kohlensäure.
 II. 0·3321 g Substanz gaben 0·6337 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	51·96	52·02

Diese analytischen Daten stimmen besser auf die Formel $C_{15}H_8O_{10}$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	$C_{15}H_8O_{10}$
C	51·99	51·72
H	2·52	2·29

Es liegt hier, wie man sieht, ein ziemlich komplizierter Fall vor, dessen volle Aufklärung ohne genaues sorgfältiges Studium vieler Derivate und namentlich Zersetzungsprodukte kaum möglich sein wird.

Das Acetylgalloflavin ist bereits von Bohn und Graebe dargestellt worden und haben wir in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften ihren Angaben nichts hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 232 bis 234°.

Die von uns ausgeführten Analysen lieferten folgendes Resultat: 53·51 bis 53·83 % C. und 3·19 bis 3·51 % H.

	Gefunden im Mittel	Bohn und Graebe
C	53·67	53·35
H	3·35	3·18

Aus der Elementaranalyse allein läßt sich aber leider weder die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen ermitteln noch ein Schluß auf die Formel der ursprünglichen Substanz ziehen. Bohn und Graebe haben infolgedessen auch das Chloracetyl-derivat dargestellt, dessen Analysen am besten auf die Formel $C_{13}H_2O_9(CH_2Cl.CO)_4$ gestimmt haben.

Wir haben versucht, die Zahl der Acetylgruppen nach der bei den Flavonolderivaten zur Anwendung gelangten Restmethode von Liebermann¹ zu ermitteln, und zwar mit folgendem Resultate:

- I. 1·5321g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9546g Galloflavin
- II. 2·4813g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·5428g Galloflavin
- III. 1·6255g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·0250g Galloflavin.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
Galloflavin	I.	II.	III.	$C_{15}H_3O_5(OC_2H_3O)_5$
$[C_{15}H_3O_5(OH)_5] \cdot$	62·36	62·18	63·05	62·37

Selbstverständlich mußte man sich die Sicherheit schaffen, daß Galloflavin bei der gleichen Behandlung mit Schwefelsäure nahezu unverändert bleibt. Es soll aber gleichzeitig bemerkt werden, daß diese analytischen Daten keineswegs eindeutig für unsere Formel sprechen. So z. B. verlangt der Ausdruck $C_{13}H_2O_5(OC_2H_3O)_4$ von Bohn und Graebe 62·44 % wiedergewonnenes Galloflavin.

Alle für das Galloflavin vorläufig möglichen Formeln besitzen jedenfalls eine große Zahl von Sauerstoffatomen, über deren Funktion man keinen Aufschluß geben kann. Es ist daher begreiflich, daß Bohn und Graebe Reduktionsversuche verschiedener Art ausgeführt haben, aber leider ohne jeden sichtbaren Erfolg. Wir haben das Galloflavin der reduzierenden

¹ Meyer Atomgruppen. Springer. Berlin 1904, p. 18, Berl. Ber. 21. 1682 (1884).

Acetylierung unterworfen in der Art, wie es Herzig und Pollak¹ beim Brasilein ausgeführt haben. Es ist dies nur eine Modifikation der ursprünglichen von Liebermann² herührenden Methode der reduzierenden Acetylierung. Bei diesem Versuch resultierte das gewöhnliche Acetylgalloflavin mit allen seinen Eigenschaften und auch die Analyse ergab die Identität beider Verbindungen.

Mit Rücksicht auf die großen Fortschritte in der Aufklärung der Pflanzenfarbstoffe durch das Studium ihrer Alkylderivate war unser Streben auch hier dahin gerichtet, ein Alkylderivat herzustellen. Nachdem wir verschiedene Methoden mit negativem Erfolg durchprobiert hatten, gelang uns schließlich die Darstellung eines Methylgalloflavins ganz glatt durch Behandeln des Galloflavins mit Diazomethan in ätherischer Suspension. Die quantitativ und qualitativ ausgezeichnete Ausbeute war umso weniger zu erwarten, als weder das Galloflavin selbst, noch das Methylgalloflavin sich in Äther lösen und man trotzdem bis zur vollkommenen Alkylierung eine sehr starke, quantitativ verlaufende Einwirkung beobachten kann. Das Ende der Reaktion ist dann gegeben, wenn nach 6 Stunden beim Abdestillieren ein Überschuß von Diazomethan nachweisbar ist.

Das Methylgalloflavin läßt sich aus Eisessig und Essigäther umkristallisieren und wird aus diesen Solventien in Form hellgelber Nadeln erhalten, welche bei 235 bis 237° schmelzen.

Die Analysen der bei 100° getrockneter Substanz ergaben folgende Daten:

Im offenen Rohr:

- I. 0·2975g Substanz gaben 0·6242g Kohlensäure und 0·1138g Wasser.
- II. 0·2946g Substanz gaben 0·6192g Kohlensäure und 0·1126g Wasser.

Im geschlossenen Rohr:

- III. 0·3114g Substanz gaben 0·6586g Kohlensäure.
- IV. 0·3108g Substanz gaben 0·6595g Kohlensäure.
- V. 0·2478g Substanz gaben nach Zeisel 0·6912g Jodsilber.
- VI. 0·2981g Substanz gaben nach Zeisel 0·8227g Jodsilber.

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 207 (1901).

² Berl. Ber. 21, 442 (1888); 24, 4130 (1891).

In 100 Teilen:

	Gefunden						$C_{15}H_8O_5(OCH_3)_5$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C . . .	57·22	57·32	57·69	57·86	—	—	57·42
H . . .	4·27	4·29	—	—	—	—	4·31
CH ₃ O	—	—	—	—	36·79	36·40	37·08

Außer den angeführten Methoxylbestimmungen haben wir bei Körpern verschiedener Darstellung noch andere Daten erhalten, welche hier angeführt werden mögen: Prozent CH₃O = 36·93, 36·53, 36·81, 36·80.

Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid wird die Zahl nicht wesentlich verändert. Wir heben dies deshalb hervor, weil durch diese Methoxylzahl die Formel von Bohn und Graebe mit C₁₃H₆O₉ sehr unwahrscheinlich wird [C₁₃H₂O₅(OCH₃)₄ verlangt 34·25%, C₁₃HO₄(OCH₃)₅ hingegen 41·23% OCH₃]. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die andere Formel derselben Autoren mit C₁₃H₈O₉. Ihre dritte Formel C₁₄H₈O₁₀ endlich erfordert folgende Werte

	$C_{14}H_8O_5(OCH_3)_5$
C	56·16
H	4·43
OCH ₃	38·18

Man kann daher behaupten, daß die Formel C₁₅H₈O₅(OH)₅ mit den bisher ermittelten Daten am besten in Einklang zu bringen ist. Trotzdem kann wohl auch diesem Ausdrucke nur ein provisorischer Charakter beigemessen werden, namentlich mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Molekulargröße des Galloflavins oder der Derivate desselben bisher nicht bestimmt worden ist.

Ein anderer Umstand ist aber noch bemerkenswert. Das Acetyl- und Methylgalloflavin unterscheiden sich von einander ganz deutlich durch die Färbung ihrer Kristalle. Während das Acetylgalloflavin nahezu weiß zu erhalten ist, besitzen die Kristalle des Methylgalloflavins einen deutlichen gelben Stich. Obwohl die aufgestellten Formeln dagegen sprechen, könnte man

doch mit Rücksicht auf die verschiedene Färbung daran denken, daß das Methylderivat noch weiter acetylierbar wäre. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall und man erhält beim Behandeln des Methylderivates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die unveränderte Substanz quantitativ wieder.

Wie sich nun auch die definitive Formel gestalten mag, so muß man jedenfalls an die Möglichkeit von Laktonebindungen denken, zumal man sich über die Funktion einiger Sauerstoffatome noch keine bestimmte Vorstellung bilden kann. Tatsächlich löst sich das Methylgalloflavin schon in der Kälte in Alkalien auf, die Lösung verfärbt sich aber, namentlich wenn sie konzentriert ist, sehr bald und wir waren bis jetzt nicht imstande, aus der alkalischen Lösung kristallinische Produkte zu erhalten. Wir können also vorläufig über die verschiedenen Fragen, welche sich in Zukunft mit Hilfe der Alkylderivate werden beantworten lassen, nichts aussagen.

Wie bereits erwähnt, haben wir zur Aufklärung des Galloflavin auch den Weg über die von der Bad. Anilin- und Sodafabrik patentierten Farbstoffe aus aromatischen Oxysäuren gewählt. Wenn es gelingt, die Relation dieser Farbstoffe zu einander und zum Galloflavin ins Klare zu bringen, so wäre damit wohl eine Förderung der ganzen Frage ermöglicht.

Ursprünglich lag auch die Vermutung nahe, daß das mit Persulfat dargestellte Oxydationsprodukt aus Gallussäure identisch wäre mit Galloflavin.

Nach gütigen privaten Mitteilungen der Fabrik ist nun aber das nach D. R. P. 85.390 aus Gallussäure erhaltene Oxydationsprodukt zweifellos mit Galloflavin nicht identisch.

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik hat uns in liberalster Weise eine größere Partie des Oxydationsproduktes aus sym. Dioxybenzoesäure (Resoflavin) zur Verfügung gestellt und die Versuche die wir bis jetzt angestellt haben, zeigten, daß eine große Ähnlichkeit im Verhalten beider Körper (Reso- und Galloflavin) besteht.

Das Acetylresoflavin ist weiß, in Essigsäure und Essigäther schwer löslich (Schmelzpunkt 274 bis 277°).

Das Resoflavin läßt sich mit Diazomethan vollkommen methylieren. Das Methylderivat (Schmelzpunkt 282 bis

283°) ist deutlich gelb, läßt sich nicht weiter acetylieren und verhält sich gegen Alkalien ähnlich wie Methylgalloflavin.

Die bisher ermittelten analytischen Daten lassen noch kein klares Bild über das Verhältnis des Resoflavins zum Galloflavin erkennen.

Wir wollen infolge dessen dieselben noch gar nicht anführen. Es scheint hier ein größeres Molekül vorzuliegen; aber es ist außerdem nicht unmöglich, daß das Molekül des Galloflavins größer ist als $C_{15}H_8O_{10}$. Annähernd stimmen nämlich alle Analysen auf ein Multiplum von $C_3H_2O_2$. Für ein größeres Molekül würden die hohen Schmelzpunkte des Acetyl- und Methylgalloflavins, respektive Acetyl- und Methylresoflavins sprechen.

Für die Bestimmung der Molekulargrößen ergeben sich bei den vorliegenden Löslichkeitsverhältnissen einige Schwierigkeiten. Vielleicht wird sich hierin auch Wandel schaffen lassen durch das Studium der Farbstoffe, welche man nach dem bereits erwähnten Patente aus den Estern der Oxysäuren erhält.

Eine Fülle von Material liegt also noch zur Bearbeitung vor uns, eine Reihe von Schwierigkeiten ist noch zu bewältigen. Trotzdem glauben wir doch diesen Verhältnissen nachgehen zu müssen, weil möglicherweise hier ein neuer Typus von Farbstoffen vorliegen kann.

Ein wesentlicher Vorteil liegt jedenfalls bei der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen in der Möglichkeit der Darstellung und Zersetzung der Methylderivate. Die Methylierung mittels Diazomethan ist nach unseren vorläufigen Versuchen aber auch berufen bei anderen wichtigen Gallussäurederivaten (Gerbsäuren) eine bedeutende Rolle zu spielen. Bei dem Umstande als der wesentliche Fortschritt bei dem analytischen Studium der Pflanzenfarbstoffe durch den Abbau der Alkylderivate bewirkt wurde sind wir wohl berechtigt auch hier uns einige Aufklärung zu erhoffen, zumal die Zersetzungsprodukte gut zu kristallisieren scheinen.
