

Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure.

IV. Mitteilung über Laktonfarbstoffe

von

J. Herzig und R. Tscherne.

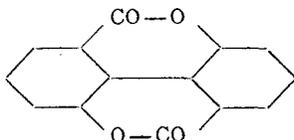
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Durch Behandlung des Trimethyloresoflavins mit Kali und Jodmethyl konnten wir¹ zwei anhydridartige Bindungen aufspalten und so von einem Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_3O_4(OCH_3)_3$ zur Substanz $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ gelangen. Wir haben gleichzeitig die bemerkenswerte Analogie betont, welche im Verhalten des Resoflavins und der Ellagsäure zu bestehen schien. Dieser Parallelismus kam nun allerdings vorerst nicht klar zum Vorschein, insofern als in der oben erwähnten Substanz $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ sich nur eine Gruppe mit Kali verseifen ließ, sodaß die Substanz nur als Monoätherester



angesehen werden konnte. Bei analogem Verhalten mit der Ellagsäure, welche als Derivat des Biphenylbimethylolids zu



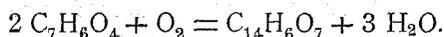
betrachten ist, müßte die Verbindung $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ aber einen Diätherester darstellen.

Diese Lücke ist nun in der Tat, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen sein wird, ausgefüllt worden, indem es Herrn Epstein gelungen ist, durch Verseifen mit stärkerer

¹ Anm. f. Chem. Pharm. 351, 24; Festschrift Ad. Lieben, p. 150.

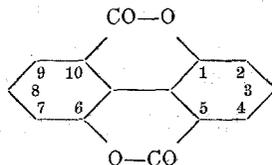
Lauge die Äthersäure $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$ darzustellen und zu charakterisieren. Gleichzeitig hat er nachgewiesen, daß bei Anwendung verdünnter Kalilauge die von uns beschriebene¹ Säure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOH$ erhalten wird. Wir kennen also jetzt, von dem Methyloresoflavin ausgehend, den Ätherester $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOCH_3)_2$ und dessen beide Verseifungsprodukte $C_{12}H_3(OCH_3)_5COOCH_3COOH$ und $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$. Das Resoflavin kann daher als Derivat des Biphenylbimethyloids angesehen werden, um so mehr als es Herrn Epstein auch gelungen ist, bei der Destillation mit Zinkstaub Fluoren nachzuweisen.

Das Resoflavin bildet sich demgemäß aus zwei Molekülen sym. Dioxybenzoesäure nach der Gleichung:



Es geht also Biphenyl- und Laktonbindung vor sich und außerdem tritt noch eine neue Hydroxylgruppe ein.

Was die Stellung betrifft, sind die aus der *s*-Dioxybenzoesäure herrührenden zwei Hydroxylgruppen eindeutig und sicher nur in 3 und 8 möglich. In Bezug auf den dritten, bei der



Oxydation mit Persulfat eingetretenen Hydroxylrest ist vorläufig eine Entscheidung nicht zu treffen. Es ist unmittelbar ersichtlich, daß die Orte 2, 7 und 4, 9 untereinander gleich, aber voneinander verschieden sind. Dieses Moment der Unsicherheit macht sich natürlich auch bei den oben erwähnten, durch Aufspaltung der Laktonbindungen entstehenden Derivaten, welche Biphenylverbindungen darstellen, geltend.

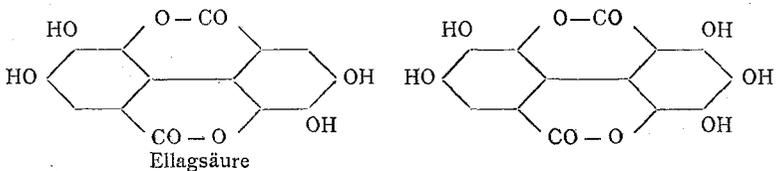
Das dem Resoflavin entsprechende Produkt aus Gallussäure hat Frh. v. Bronneck genauer studiert. Hier war noch eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden, welche wir

¹ L. c.

bereits in der früheren Publikation¹ namhaft gemacht haben. Es waren dies die nicht gute Übereinstimmung der theoretisch geforderten und analytisch gefundenen Zahlen für Methoxyl bei dem Methyloderivat $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ und dem durch Aufspaltung desselben mittels Kali und Jodmethyl entstehenden Ätherester $C_{14}HO_2(OCH_3)_9$. Es zeigte sich, daß man unter Beachtung auf die bei der Ellagsäure gesammelten Erfahrungen zu ganz einwandfreien Werten bei der Analyse gelangen kann.

Etwas schwieriger gestaltet sich in diesem Falle die Verseifung des Ätheresters, doch ist es nach vielen Fehlversuchen schließlich gelungen, die Verbindung $C_{14}HO_2(OCH_3)_9$ durch Verseifung in die Säure $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$ überzuführen, wodurch die erwähnte Verbindung als Diätherester $C_{12}H(OCH_3)_7(COOCH_3)_2$ charakterisiert ist.

Es ist also auch hier vollkommene Klarheit vorhanden, so daß wir diesen Farbstoff als ein in Bezug auf die Stellung eindeutig bestimmtes Hydroxylderivat der Ellagsäure ansehen können.



Wir haben also hier ein vollkommenes Analogon des Resoflavins vor uns. Auch hier tritt neben der Biphenyl- und Laktonbindung noch Substitution eines Wasserstoffs durch die Hydroxylgruppe ein. Die der Ellagsäure vollkommen entsprechende Verbindung ist bei der *s*-Dioxybenzoesäure bis jetzt nicht bekannt.

Die Überführung des Methyloderivates in den Ätherester ist bei diesem Farbstoff auch mit Kali und Dimethylsulfat bewerkstelligt worden. Es ist wohl so gut wie sicher, daß dies auch bei allen anderen bisher abgehandelten Körpern dieser Gruppe der Fall sein würde.

¹ L. c.

Zum Schluß einige Bemerkungen. Der Farbstoff, aus Gallussäure mit Persulfat hergestellt, ist uns von der Bad. Anilin- und Sodafabrik in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür wir hiemit unseren Dank aussprechen. Das Präparat war immer gleich gut, insofern wenigstens, als wir daraus immer die gleichen Derivate erhalten konnten. Herr A. G. Perkin, der dieses Thema ohne jede Rücksicht auf unsere Arbeiten und die Patente der B. A. S. F. bearbeitet, hat durch Einwirkung von Persulfat auf Gallussäure in einer Lösung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration neben Ellagsäure einen zweiten Körper erhalten, den er Flavellagsäure nennt. Letzterer könnte vermöge seiner Provenienz, seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften mit unserem Farbstoff identisch sein. Es liegt nur eine kleine Differenz beim Schmelzpunkt (um 300°) des Acetylproduktes vor. Da wir uns bis jetzt kein Acetylprodukt von Perkin zum Vergleiche verschaffen konnten, müssen wir uns auf die Bemerkung beschränken, daß die Identität beider Verbindungen wahrscheinlich ist. Wir wollen übrigens außerdem konstatieren, daß Perkin, ohne direkten Beweis, von anderen Gesichtspunkten ausgehend zu denselben Schlüssen in Bezug auf die Konstitution dieser Verbindung gelangt ist.

Bei dem Galloflavin haben sich merkwürdige experimentelle Schwierigkeiten ergeben, welche zum Teil schon überwunden sind. Darüber soll demnächst berichtet werden.

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der k. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.
