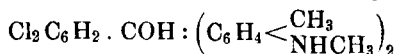


Neusolidgrün 2B ist ebenfalls kein einheitliches Product. Es besteht aus den salzsauren Salzen des Tetramethyldiamidodichlor-triphenylcarbinols und Tetramethyldiamidomonochlortriphenylcarbinols neben gewissen Mengen von der Fabrication herrührender Verunreinigungen, (Natriumsulfat und Zinksulfat).

Firnblau¹⁾ wird gewonnen durch Condensation von Monomethyl-*o*-Toluidin mit 2.5-Dichlorbenzaldehyd und ist, was seine Darstellung erwarten liess, bei der Untersuchung als das salzsaure Salz einer Base: Dimethyldiamido-di-*o*-tolylidichlorphenylcarbinol:



erkannt werden.

Weitere Untersuchungen über den 2.5-Dichlorbenzaldehyd sind im Gange.

Zürich, techn.-chem. Labor. des Polytechnicums. März 1896.

154. P. Friedlaender und H. Rüdt: Die Darstellung von Flavonderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. März.)

Während die Condensationsfähigkeit fetter und aromatischer Ketone mit Aldehyden an zahlreichen Beispielen studirt und eingehend untersucht wurde, liegen unseres Wissens Beobachtungen über das analoge Verhalten von Ketonalkoholen, $\text{X} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ nicht vor. Wir fanden, dass diese Verbindungen sich ebenfalls leicht mit Aldehyden vereinigen, je nach den Versuchsbedingungen sowohl mit wie ohne Wasseraustritt, und glauben in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der diese Reactionen in verdünnten wässrigen Lösungen schon in der Kälte verlaufen, dass manche Synthesen im Pflanzenkörper in ähnlicher Weise vor sich geben könnten.

In der vorliegenden Mittheilung möchten wir auf eine Reaction hinweisen, die zur Bildung von Körpern führt, die mit einigen natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen offenbar in naher Beziehung stehen.

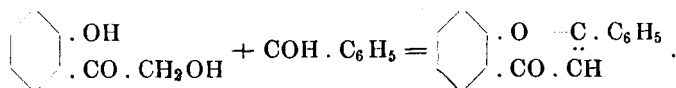
Nach den schönen Untersuchungen von Herzig ist man berechtigt, die Farbstoffe der Quercitronrinde und des Fisetholzes als Oxyderivate einer noch nicht dargestellten Verbindung, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ aufzufassen, für welche v. Kostanecki die Bezeichnung Flavon vorgeschlagen hat. Von dieser Verbindung leiten sich ferner das Chrysin und *Textochrysin* der Pappelknospen sowie vielleicht das Luteolin und Morin ab.

¹⁾ D. R.-P. 71370.

Unsere Untersuchungen machen es nun wahrscheinlich, dass Flavonderivate entstehen, wenn Benzaldehyd mit *o*-Oxyacetophenonalkoholen unter Wasserabspaltung zusammentreten. An Stelle der letzteren, kaum noch untersuchten Verbindungen lassen sich die sehr leicht aus ihnen entstehenden inneren Anhydride oder auch die entsprechenden *o*-Oxychlor-(brom)-Acetophenone verwenden, da dieselben bei Einwirkung schwacher Alkalien leicht ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen.

Die entstehenden Substanzen sind in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und, sofern sie zwei Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthalten, kräftige Beizenfarbstoffe. Letzteres ist der Fall bei den Condensationsproducten aus Gallacetophenonalkohol und beliebigen Aldehyden einerseits, aus Protocatechualdehyd und verschiedenen *o*-Oxyacetophenonalkoholen andererseits. Wir haben bereits eine Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und hoffen durch Anwendung der geeigneten Componenten, mit deren Herstellung wir noch beschäftigt sind, zu den oben genannten natürlichen Farbstoffen zu gelangen.

Die Reaction dürfte nach folgendem Schema verlaufen:



Dioxyflavon.

Aequivalente Mengen Gallochloracetophenon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ und Benzaldehyd werden in der ausreichenden Menge verdünnten Alkohols (1:1) gelöst und in der Kälte mit concentrirter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die zunächst dunkelgelbe Flüssigkeit färbt sich nach kurzem Stehen rothviolet, man säuert an und entfernt den Alkohol und unangegriffenen Benzaldehyd durch Destillation. Die zurückbleibende, krystallinisch erstarrende Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in gelben glänzenden Blättchen rein erhalten. Der Körper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und wird auch von kochendem nur schwierig aufgenommen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Ligroin.

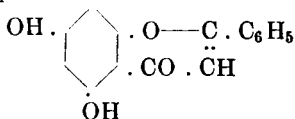
Dieselbe Verbindung lässt sich auch darstellen, wenn man die Mischung von Gallochloracetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Kreide kocht. Sie entsteht auch (in berechneter Menge), wenn eine äquimolekulare Mischung des von Nencki beschriebenen Anhydroglykopyrogallols und Benzaldehyd in verdünntem Alkohol einige Zeit mit überschüssiger starker Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt wird; hierbei dürfte eine intermediäre Spaltung unter Wasseraufnahme und Bildung von Trioxyacetophenon-

alkohol anzunehmen sein. Die Analyse der nach einer dieser Methoden dargestellten Verbindung ergab folgende Zahlen:

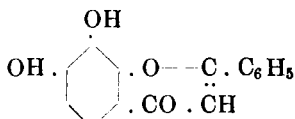
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.86, H 3.93,
Gef. » » 70.79, 70.53, » 4.61, 4.24.

Die Substanz ist demnach isomer mit Chrysin und unterscheidet sich unserer Ansicht nach nur durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen:



Chrysin.



Dioxyflavon.

Von Chrysin unterscheidet sich die isomere Verbindung durch eine intensiver gelbe Färbung und durch die Nüance ihrer alkalischen Lösungen. Von kohlensauren Alkalien und Ammoniak sowie von sehr verdünnten Alkalien wird sie mit gelbrother Farbe aufgenommen, welche auf Zusatz von etwas concentrirter Kalilauge in Rothviolet umschlägt. — Wie aus der Stellung der beiden Hydroxylgruppen vorausszusehen war, färbt die Verbindung im Gegensatz zu Chrysin Beizen kräftig an und zwar werden auf Thonerde gelbe, auf Chrombeizen braune Töne von grosser Wasch- und Lichtechtheit erhalten. Gleich dem Chrysin wird auch das Isomere durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge zersetzt, doch scheint die Zersetzungstemperatur hier etwas höher zu liegen. Wir beobachteten dabei den charakteristischen Geruch des Acetophenons, das aber ebenso wie bei dem Chrysin als secundäres Spaltungsproduct aufzutreten scheint¹⁾ und das wir aus den Destillaten nur in Form seiner Hydrazinverbindung (Schmp. 105°) durch Einwirkung von essigsäurem Phenylhydrazin in geringer Menge constatiren konnten.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, entsteht eine Acetylverbindung, die aus Essigsäure in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 198—199° erhalten werden kann.

Wie schon oben angegeben, lässt sich diese Reaction in mannigfacher Weise variiren. Die verschiedenen *o*-Oxy-, Dioxy-, Trioxyacetophenone, das *o*-Oxyacetonafton etc. lassen sich unter den geeigneten Bedingungen in der Seitenkette bromiren resp. chloriren und dann durch Einwirkung von Benzaldehyden und Alkalien zu Flavonderivaten condensiren.

Wir werden über diese Verbindungen demnächst weiter berichten und bitten die Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Wien. Technologisches Gewerbemuseum.

¹⁾ Vergl. J. Piccard, diese Berichte 7, 888.