

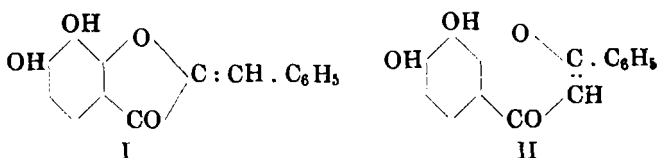
## Mittheilungen.

### 456. P. Friedländer und R. Löwy: Ueber Flavonderivate. III.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns zusammen mit H. Rüd<sup>1)</sup> über Verbindungen, welche durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Orthooxyacetophenonchloride entstehen.

Von den zunächst wahrscheinlichsten Constitutionsformeln:



wurde die zweite bevorzugt, die Substanzen also als Flavonderivate aufgefasst und mit den natürlichen gelben Farbstoffen (Fisetin, Quercetin etc.) in nahen Zusammenhang gebracht.

Gegen diese Auffassung wenden sich neuerdings L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki<sup>2)</sup> mit Gründen, die uns nicht schwerwiegend genug erscheinen, um unsere Ansicht zu ändern.

Einige dieser Einwände haben wir in einer früheren Mittheilung schon besprochen; auf einige andere sei es gestattet, hier noch kurz einzugehen.

Die aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd entstehende Verbindung (Dioxyflavon) löst sich in conc. Schwefelsäure orange, während alle bekannten Oxyxanthone und Oxyflavone mit rein gelber Farbe in Lösung gehen.

Die Verbindung giebt einen gelben neutralen Diäthyläther, während alle neutralen Dialkyläther der Oxyxanthone und Oxyflavone vollständig weiss sind.

Zunächst scheint es uns sehr bedenklich, eine so weit gehende Analogie zwischen Xanthon- und Flavon-Derivaten anzunehmen, dass man die Farbenreaction der ersteren stets bei letzteren erwarten dürfte. Beide Gruppen stehen etwa im Verhältniss von Anthrachinon- zu Naphtochinon-Derivaten.

Für die Aufstellung einer allgemein gültigen Regel für die Farbenreaction der Flavonderivate ist aber das experimentelle Material ein noch zu dürftiges. Wir kennen nur eine Verbindung, welche sich direct mit unserer Substanz vergleichen lässt — das Chrysin —, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 878.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1886.

gerade dieses liefert keine neutralen Dialkyläther. In seinen Farbenreactionen ist es vom Orthodioxylflavon nicht verschiedener, als etwa das Alizarin vom Purpuroxanthin.

Die von Herzig untersuchten natürlichen Farbstoffe sind aber nicht Flavon-, sondern Flavonol-Derivate, und es ist a priori zu erwarten, dass der Eintritt eines Hydroxyls, benachbart zur Carbonylgruppe, einen grösseren Einfluss auf das chemische und physikalische Verhalten der Flavonderivate ausüben wird, als eine Substitution im Benzolkern.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, zeigen auch die zweifellos structuridentischen substituirten Flavonderivate hinsichtlich ihrer Farbenreaction bedeutende Unterschiede. So löst sich das Condensationsproduct von Chlorgallacetophenon mit Piperonal in concentrirter Schwefelsäure fuchsinroth, während sich die Derivate der meisten substituirten Benzaldehyde orange lösen. Die Diacetylverbindung dieses Körpers ist deutlich gelb, die der anderen weiss oder nahezu weiss.

Viel entscheidender scheint uns in dieser Frage eine Beobachtung, die merkwürdiger Weise L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki in ihrer Kritik gar nicht discutirt haben. Es ist dies die Bildung von Acetophenon beim Erhitzen unseres Körpers mit Natronlauge. Wir haben diesen Zerfall, auf den wir schon in unserer vorläufigen Mittheilung hinwiesen, seither quantitativ zu verfolgen gesucht und erhielten beispielsweise bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge im Rohr auf 180—200° 12—14 pCt. Acetophenon vom Gewicht des angewandten Farbstoffs (Theorie 47.2 pCt.), ohne behaupten zu wollen, dass hiermit bereits die grösstmögliche Ausbeute erreicht sei.

Nun liefert Chrysin nach J. Picard <sup>1)</sup> bei der gleichen Spaltung nur 5—6 pCt. Acetophenon, also kaum halb soviel, und doch war diese secundär verlaufende Reaction seinerzeit für St. v. Kostanecki maassgebend und, wie wir auch jetzt noch glauben, mit Recht, um daraus die Formel eines Dioxylflavons abzuleiten. Legt derselbe aus uns unbekannten Gründen darauf keinen Werth, so fällt die wichtigste Stütze für diese Formel fort (denn den Beobachtungen von Picard hat St. v. Kostanecki nichts wesentlich Neues hinzugefügt), und es wären dann mit Sicherheit nur Flavonolderivate, aber kein einziges Flavonderivat bekannt.

Wir sind damit beschäftigt, noch weitere Stützen für unsere Ansicht beizubringen, und möchten angesichts der Publication von L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki nochmals die Bitte aussprechen, uns die Bearbeitung dieser von uns gefundenen Körperklasse für einige Zeit zu überlassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 888.

Für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Flavonderivate wurden stets gleiche Moleküle Chlorgallacetophenon und des betreffenden Benzaldehyds in Wasser resp. verdünntem Alkohol gelöst und mit etwas concentrirter Kalilauge versetzt. Die Reaction, welche in den meisten Fällen schon in der Kälte schnell und quantitativ verläuft, ist an der eintretenden intensiven Färbung zu verfolgen. Aus der alkalischen Lösung wurden dann die entstandenen Condensationsproducte durch Ansäuern ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt. Man erhält identische Verbindungen, wenn man die betreffenden Benzaldehyde mit Anhydroglycopyrogallol alkalisch oder sauer condensirt.

#### Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd.

Unsere früheren Angaben, sowie die von L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki möchten wir durch die folgenden Angaben ergänzen.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit conc. Salzsäure, so färbt sie sich intensiv roth und scheidet schöne rothe Nadeln ab, die wir für ein Additionsproduct gleicher Moleküle Salzsäure und Dioxyflavon halten. Leider gelang es nicht, die Verbindung ohne Zersetzung zu trocknen, da sie ausserordentlich leicht Salzsäure verliert. Bei der Analyse wurden stets zu niedrige Zahlen gefunden. Wasser färbt dieselbe momentan hellgelb unter Spaltung in die Componenten. Aehnliche Substanzen entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Von den Salzen des Dioxyflavons mit Metalloxyden erwähnen wir das Bleisalz, braunroth (amorph), das Eisenoxydsalz (dunkelbrauner amorpher Niederschlag), das Thonerdesalz (orangerothe Nadeln). Ein in dunkelvioletten Nadeln krystallisirendes Barytsalz erhielten wir auf Zusatz von Barytwasser zur Lösung in heissem verdünntem Alkohol; dasselbe scheint der Formel  $(C_{15}H_9O_4)_2Ba$  (gefunden Ba 22.91 pCt.) zu entsprechen.

Die Dibenzoylverbindung erhielten wir durch Schütteln der kalten alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren der sich ausscheidenden Verbindung aus Eisessig. Farblose kurze Nadeln vom Schmp. 192.5–194°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_8O_4(COC_6H_5)_2$ .

Procente: C 75.32, H 3.90.

Gef. » » 74.77, » 4.05.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf die methylalkoholische Lösung erhält man beim Arbeiten auf dem Wasserbad vorzugsweise den Monomethyläther, welcher sich in Natronlauge nicht mehr violettroth, sondern gelbbraun löst; er krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 158° und wird von conc. Schwefelsäure orange gelöst.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9O_4 \cdot CH_3$ .

Procente: C 71.64, H 4.47.

Gef. » » 71.11, » 4.72.

Wendet man etwas überschüssiges Jodmethyl an und erhöht die Einwirkungstemperatur durch Erhitzen im Rohr auf  $100-120^\circ$ , so resultirt der neutrale Dimethyläther, der sich in Alkalien nicht mehr löst. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp.  $148-149.5^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_8O_4(CH_3)_2$ .

Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. » » 72.09, » 4.70.

Concentrirte Schwefelsäure löst auch diese Verbindung, welche wesentlich heller gefärbt ist als die unmethylirte, orange.

Von Reductionsmitteln (Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung) wird Dioxyflavon zu einer leicht veränderlichen farblosen Substanz reducirt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

#### Chlorgallacetophenon und Salicylaldehyd.

Das Condensationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp.  $214-216^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_5$ .

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.42, » 4.32.

Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, löslich in Natronlauge violett-roth, in Soda kirschroth, in concentrirter Schwefelsäure orange.

Die Triacetylverbindung, seidenglänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei  $160^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$ .

Procente: C 63.63, H 4.04.

Gef. » » 63.63, » 4.12.

#### Chlorgallacetophenon und Metaoxybenzaldehyd.

Das isomere Trioxyflavon bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei  $221-223^\circ$  schmelzende Nadeln und ist in seinem Verhalten und seinen Farbenreactionen dem obigen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_5$ .

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.67, » 3.32.

Triacetylderivat, weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $166-167^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$ .

Procente: C 63.64, H 4.04.

Gef. » » 63.73, » 4.28.

Kalte verdünnte Natronlauge zersetzt diese, wie auch die übrigen Acetylderivate nicht. Beim Erwärmen tritt unter allmählicher Verseifung Violettfärbung und Lösung ein.

Das Tribenzoylderivat bildet seidenglänzende weisse Nadeln vom Schmp.  $173^{\circ}$ , fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig.

#### Chlorgallacetophenon und Paraoxybenzaldehyd.

Die Condensation mit Natronlauge verläuft hier nicht ganz so glatt, wie in den anderen Fällen. Das isomere Trioxyflavon bildet rhomboëdrische gelbe Krystalle vom Schmp.  $220^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_5$ .

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.62, » 3.48.

Triacetylverbindung, weisse Nadeln vom Schmp.  $199-201^{\circ}$ .

#### Chlorgallacetophenon und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Das in rothgelben Nadeln krystallisierende Condensationsproduct zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Schmp.  $219-221^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9O_4 \cdot NO_2$ .

Procente: N 4.84.

Gef. » » 5.33.

Das Acetylderivat bildet seidenglänzende weisse Nadeln, die unter Zersetzung und vorheriger Gelbfärbung bei  $218-219^{\circ}$  schmelzen.

#### Chlorgallacetophenon und Dimethyl-*p*-Amidobenzaldehyd.

Die Darstellung des Aldehyds erfolgte nach den Angaben von G. Zierold (D. R. P. 61551) durch Stehenlassen einer Mischung von 14 Th. Chloral, 12 Th. Dimethylanilin, 9 Th. Phenol und Zersetzen des gebildeten, als salzsaures Salz isolirten Dimethylparaamidophenyl-oxytrichloräthans durch Aetzkali.

Aus der alkalischen violetrothen Condensationsflüssigkeit fällt Essigsäure das Dimethylamidodioxyflavon in glänzenden dunkelrothen rhomboëdrischen Täfelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind. Schmp.  $203^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}O_4N(CH_3)_2$ .

Procente: C 68.69, H 5.05.

Gef. » » 69.12, » 4.95.

Wie zu erwarten, löst sich der Körper sowohl in Säuren als in Alkalien.

Die Acetylverbindung bildet seidenglänzende hellrothe Nadeln vom Schmp.  $182^{\circ}$ .

#### Chlorgallacetophenon und Dichloraldehyd.

Gelbe Nadeln, die bei ca.  $210^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. (Cl. gef. 21.7, ber. 21.9 pCt.)

Das Acetylderivat ist farblos und schmilzt bei  $189-191^{\circ}$  unter Zersetzung.

### Chlorgallacetophenon mit Piperonal.

Die Condensationsproducte des Piperonals mit chlorirten Oxyacetophenonen zeichnen sich durchgängig durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit und intensivere Färbung aus.

Das Product aus Chlorgallacetophenon bildet prächtige rothgelbe Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind; während es sich in der Farbe seiner Lösungen in Soda (braunroth) und in Natronlauge nur wenig von den oben beschriebenen Substitutionsproducten unterscheidet, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure nicht orange, sondern fuchsinroth. Schmp. 221°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_6$ .

Procente: C 64.22, H 3.67.

Gef. » » 64.48, » 3.88.

Im Gegensatz zu den obigen Diacetyldioxyflavonen erhielten wir die Diacetylverbindung dieses Körpers bisher nur in deutlich gelb gefärbten Nadeln, die Farbe änderte sich weder bei wiederholtem Behandeln mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron, noch beim Umkrystallisiren oder Kochen mit Thierkohle.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_8O_6(COCH_3)_2$ .

Procente: C 62.82, H 3.66.

Gef. » » 63.10, » 3.67.

Das Gleiche gilt von der Dibenzoylverbindung, welche in deutlich gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 178° krystallisirt.

### Chlorgallacetophenon und Furfurol.

Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt genau in derselben Weise, wie bei den aromatischen Aldehyden. Der entstehende Körper, welcher in den physikalischen Eigenschaften mit den oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, welche unter vorheriger Bräunung (bei 218°) bei 224—225° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8O_5$ .

Procente: C 63.93, H 3.27.

Gef. » » 63.11, » 3.45.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung gelblich-roth in einer Nüance, welche etwa die Mitte hält zwischen den Farbreactionen der Condensationsverbindungen aus Benzaldehyd und Piperonal.

Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 201°, deren blassgelbe Färbung der Verbindung eigen zu sein scheint.

Wien, technolog. Gewerbemuseum.