

## Ueber Reso- und Galloflavin;

von *J. Herzig* und *R. Tscherne*.(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift  
am 25. April 1906.)

Das Galloflavin wurde von Bohn entdeckt und entsteht bei der Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Aetzkali und bei niedriger Temperatur. Bohn und Graebe<sup>1)</sup> haben dann diese Verbindung untersucht und für dieselbe als wahrscheinliche Formel  $C_{18}H_6O_9$  aufgestellt. Die Untersuchung dieser Verbindung ist in neuerer Zeit von uns<sup>2)</sup> wieder aufgenommen und auch auf die nach dem Verfahren von Bally aus der sym. m-Dioxybenzoësäure und der Gallussäure hergestellten gelben Beizenfarbstoffe ausgedehnt worden, von welchen der erstere als Resoflavin in den Handel kommt. Diese Körper entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Säuren in schwefelsaurer Lösung mittelst Persulfat. Wir haben für das Galloflavin mit der nöthigen Reserve die Formel  $C_{15}H_8O_{10}$  aufgestellt und haben in Bezug auf die anderen nach Bally dargestellten Farbstoffe mitgetheilt, dass die ermittelten analytischen Daten noch kein klares Bild über das Verhältniß derselben zum Galloflavin erkennen lassen.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, hat das von uns veranlasste Studium der Resoflavinderivate durch Herrn Ticha-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2327 (1887).

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **25**, 603 (1904).

tschek zu einem sehr wahrscheinlichen Ausdrucke für die Zusammensetzung derselben geführt. Wenn nun auch bis jetzt kleine Differenzen bei den Analysen der Derivate des Galloflavins und der entsprechenden mit Persulfat erhaltenen Abkömmlinge der Gallussäure vorhanden sind, so liegen doch andererseits genügend Wahrscheinlichkeitsbeweise für die Annahme vor, dass auch diese Verbindungen dem Resoflavin analog zusammengesetzt sein dürften. Für die Zukunft erübrigt es also nur noch, die Ursache dieser kleinen Differenzen zu ermitteln. Die Ausgangsmaterialien sind uns mit grosser Liebenswürdigkeit von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt worden, wofür hiermit der wärmste Dank ausgedrückt werden soll.

*Acetylresoflavin.*

Das Acetylresoflavin wurde nach der gewöhnlichen Acetylierungsart erhalten und konnte durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Der Schmelzpunkt war ziemlich constant und hat sich gegen die früheren Angaben etwas erhöht: 275—279° (274—277°); die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0,1906 g gaben 0,4047 CO<sub>2</sub> und 0,0511 H<sub>2</sub>O.

Die Ermittlung des Gehaltes an Acetyl wurde einerseits nach der sogenannten Restmethode von Liebermann, andererseits nach Wenzel ausgeführt. Beide Methoden ergänzen sich und lieferten ziemlich gut übereinstimmende Werthe.

II. 0,9989 g, nach Liebermann mit 20 ccm 70-procentiger Schwefelsäure sechs Stunden im Wasserbade behandelt, gaben 0,6967 g verseiftes Product.

III. 1,0225 g, mit 30 ccm 70-procentiger Schwefelsäure neun Stunden im Wasserbade behandelt, gaben 0,7125 g verseiftes Product.

IV. 1,0296 g, mit 30 ccm 70-procentiger Schwefelsäure sechs Stunden im Wasserbade behandelt, gaben 0,7125 g verseiftes Product.

V. 0,2938 g, nach Wenzel mit 4,5 ccm 70-procentiger Schwefelsäure vier Stunden im Oelbade von 130°, verbrauchten 21,9 ccm Kalilauge vom absol. Titer 0,00558.

VI. 0,3360 g, mit 5 ccm 70-procentiger Schwefelsäure fünf Stunden im Oelbade von 120°, verbrauchten 24,8 ccm Kalilauge vom absol. Titer 0,00558.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	57,90	—	—	—	—	—
H	2,97	—	—	—	—	—
R.OH	—	69,74	69,68	69,20	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	31,10	30,80

#### *Methylresoflavin.*

Bei der Darstellung des Methylderivates nach der bereits in unserer Abhandlung erwähnten Methode mittelst Diazomethan wurde zuerst die directe Reinigung durch Umkrystallisiren aus Eisessig verwendet. Dabei war die Verbindung nicht ganz rein zu bekommen und namentlich besass sie noch einen Stich ins Gelbe. Immerhin konnte auf diesem Wege eine Substanz erhalten werden, welche dem Schmelzpunkte nach mit den von uns schon beschriebenen<sup>8)</sup> identisch sein musste. Beim weiteren Studium dieser Verbindung lernten wir aber ein Verhalten des Methylresoflavins kennen, welches auch zur Reinigung desselben verwendet werden kann. Das Methylresoflavin, eine Stunde lang mit alkoholischem Kali (1 g Methylresoflavin, 10 g Kali, 10 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol) bei Wasserbadtemperatur behandelt, war nach dem Abdestilliren des Alkohols in Kali bis auf geringe Spuren löslich. Die alkalische Lösung lieferte angesäuert fürs erste keine Ausscheidung; erst nach einiger Zeit trat Trübung ein, welche durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade quantitativ gestaltet werden konnte. Die ausgeschiedene Substanz erwies sich nach ihren Eigenschaften und auch nach den analytischen Daten als mit der ursprünglichen

<sup>3)</sup> loc. cit.

Verbindung identisch; nur gab die so durch Ueberführung in die Kaliverbindung und durch Ausäthern der noch nicht getriebten angesäuerten wässrigen Lösung gereinigte Substanz Werte, welche mit der später unten mitgetheilten Formel besser übereinstimmten. Um Missverständnisse zu vermeiden, soll bemerkt werden, dass die beiden Substanzen, die ursprüngliche und die durch Ueberführen in die Kaliverbindung gereinigte, nur bei der Methoxylbestimmung Differenzen ergaben, und zwar bis zu 1 pC. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz lag etwas höher und zwar bei 286—288° (282—283°). Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0,2315 g gaben 0,5255 CO<sub>2</sub> und 0,0747 H<sub>2</sub>O.
- II. 0,3153 g „ 0,7152 CO<sub>2</sub> „ 0,1026 H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1630 g „ nach Zeisel 0,3503 AgJ.
- IV. 0,2182 g „ „ „ 0,4629 AgJ.
- V. 0,1605 g „ „ „ 0,3430 AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	61,90	61,86	—	—	—
H	3,58	3,61	—	—	—
OCH <sub>3</sub>	—	—	28,38	28,02	28,23

Auf Grund der analytischen Daten sowohl des Acetyl- als auch des Methylderivates liess sich noch nicht mit Sicherheit eine Formel aufstellen; namentlich weil einerseits die üblichen Methoden für die Ermittlung der Molekulargrösse bei der Bestimmung der Siedepunktserhöhung wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht gut anwendbar waren und andererseits bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung keine genügend übereinstimmenden Resultate erhalten wurden. So wurden beispielsweise nach der kryoskopischen Methode im Apparate von Eykman beim Acetylresofflavin in Phenollösung Werte erhalten, welche zwischen 373 und 478 lagen. Gegen diese relativ kleine Molekulargrösse war aber ausserdem ein Moment geltend zu machen; nämlich die verhältnissmässig hohen Schmelzpunkte

des Acetyl- wie des Methylderivates. Wir haben nun das bereits oben mitgeteilte Verhalten des Methylresoflavins gegen Alkali zur Bestimmung der Molekulargrösse zu verwenden gesucht. Dieses Verhalten erinnert an das der Lactone, und es lag daher sehr nahe, durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl die Darstellung des betreffenden Aetheresters und durch Verseifen des letzteren die der entsprechenden Aethersäure zu versuchen. Sind diese Operationen einmal geglückt, dann haben wir in der Differenz des Methoxylgehaltes der Aethersäure und des Aetheresters ein Maass für die einfache Molekulargrösse der Verbindung. Bei der Ausführung des Versuches zeigte es sich, dass in der That das angestrebte Ziel erreicht werden kann; ja die Reaction ging noch weiter, als zu erwarten war, insofern als bei der Alkylierung des Methylresoflavins mit Kali und Jodmethyl für die einfachste Molekulargrösse zwei anhydridartige Bindungen sich aufheben liessen, so dass im Ganzen vier neue Methoxyle entstanden sind. Eines dieser vier neu auftretenden Methoxyle war aber mit Alkali verseifbar, so dass die Möglichkeit vorlag, die entsprechende Aethersäure herzustellen, zu analysiren und so zur Bestimmung des einfachsten Moleküls zu gelangen. Wenn wir in der Folge von dem Verhältniss eines Methylätheresters zur Methyläthersäure sprechen, so soll dies aus Bequemlichkeitsrücksichten geschehen, und wir sind uns dessen bewusst, dass die Anwesenheit einer Carbonsäure erst bewiesen werden muss.

Es soll nun vorerst das bei diesen Versuchen ermittelte Thatsachenmaterial mitgetheilt werden. Methylresoflavin wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Kali in 25-procentiger methylalkoholischer Lösung unter Kochen im Wasserbade gelöst (eine Stunde) und dann überschüssiges Jodmethyl zugesetzt (90 pC. Ueberschuss). Nach 20-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das noch übrige Jodmethyl und der Methylalkohol abdestillirt und das Product mit Wasser aufgenommen. Etwa 50 pC. blieben in Wasser ungelöst (A), während der Rest (B) sich in

Lösung befand. Gegen 10 pC. des Productes A waren in Alkohol sehr schwer löslich und stellten, nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, unverändertes Methylresoflavin dar: es krystallisirte aus Eisessig in gelben Nadeln und schmolz bei etwa 286°. Aus dem in Alkohol sehr leicht löslichen Producte wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Hülfe von Thierkohle ein rein weisser, krystallisirter Körper von constantem Schmelzpt. 132° bis 134° erhalten. Die Elementaranalyse lieferte folgende Daten:

I. 0,2349 g gaben 0,5162 CO<sub>2</sub> und 0,1190 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2404 g „ 0,5272 CO<sub>2</sub> „ 0,1229 H<sub>2</sub>O.

Die Methoxylbestimmung ergab bei Substanzen von verschiedener Darstellung:

III. 0,1715 g gaben 0,6625 Jodsilber.

IV. 0,1530 g „ 0,5956 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	59,93	59,80	—	—
H	5,62	5,68	—	—
OCH <sub>3</sub>	—	—	50,99	51,38

5 g Substanz vom Schmelzpt. 132—134° liessen sich mit 1,5 g Kali in ca. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-procentiger alkoholischer Lösung durch 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stündiges Kochen auf dem Wasserbade verseifen. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Das so gewonnene Product, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den constanten Schmelzpunkt 197—199° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2334 g gaben 0,5043 CO<sub>2</sub> und 0,1145 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1540 g „ nach Zeisel 0,5297 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	58,92	—
H	5,45	—
OCH <sub>3</sub>	—	45,40

Aus der Elementaranalyse ergibt sich als einfacher Werth für den Aetherester  $(C_7H_8O_3)_x$ ; die Differenz der Methoxylzahl des Aetheresters und der Aethersäure entspricht für ein Methoxyl einer Molekulargrösse von  $(C_7H_8O_3)_3$ .

Wie weit die sich daraus ergebenden Zahlen mit den gefundenen, oben mitgetheilten übereinstimmen, möge folgende Zusammenstellung zeigen.

In 100 Theilen:

<i>Aetherester.</i>		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{16}O_2(OCH_3)_7$	im Mittel
C	60,00	59,86
H	5,71	5,65
OCH <sub>3</sub>	51,66	51,18

<i>Aethersäure.</i>		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}O_3(OCH_3)_6$	im Mittel
C	59,11	58,92
H	5,41	5,45
OCH <sub>3</sub>	45,81	45,40

Wenn man aus der Zusammensetzung dieser Körper Schlüsse auf die Formel des Resoflavins ziehen will, muss selbstverständlich vorher der Nachweis erbracht werden, dass die eben besprochenen Verbindungen noch Derivate des unzersetzten Resoflavins sind. Dies liess sich aber sehr einfach und rasch constatiren, indem bei der Entmethylierung des Aetheresters und der Aethersäure die neu entstandenen Hydroxyle wieder verschwinden und unter Wasserabspaltung und neuerlicher Anhydridbildung Resoflavin entsteht. Die bei den Methoxylbestimmungen des Aetheresters und der Aethersäure zurückerhaltene Substanz krystallisirte aus der Jodwasserstoffsäure in schönen, gelben Nadeln, die abgesaugt und mit schwefliger Säure gewaschen wurden. Die so gereinigte Substanz zeigte einen ungefähr bei  $380^{\circ}$  liegenden Zersetzungspunkt, ganz ähnlich wie das aus der Acetylverbindung bei Ausführung der

Liebermann'schen Bestimmung gewonnene Resoflavin. Zur grösseren Sicherheit aber wurde das aus der Jodwasserstoffsäure gewonnene Product noch auf gewöhnliche Weise acetylirt und nach Art der Behandlung des Acetylresoflavins aus Eisessig umkrystallisirt. Es konnte so ein rein weisser, in Nadeln krystallisirender Körper erhalten werden, der den Schmelzpunkt  $274-277^{\circ}$  besass; der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit reinem Acetylresoflavin wurde bei  $275-279^{\circ}$  beobachtet. In Folge dessen erscheint es berechtigt, von dem Aetherester und der Aethersäure ausgehend auf die Zusammensetzung des Resoflavins zurück zu schliessen. Wie schon oben erwähnt, entsteht der Aetherester aus dem Methylresoflavin durch Aufhebung zweier anhydridartiger Bindungen, so dass vier neue Hydroxyle entstehen; man kann daher durch Subtraction zweier Moleküle Wasser von der Formel der dem Aetherester entsprechenden vorläufig nicht darstellbaren Norverbindung ( $C_{14}H_{10}O_9$ ) zur Formel des Resoflavins ( $C_{14}H_8O_7$ ) gelangen. Diese Norverbindung muss sieben Hydroxyle enthalten und dem zufolge das Resoflavin deren drei.

Wie weit die so erschlossene Formel mit den oben mitgetheilten Analysen des Acetyl- und Methylresoflavins übereinstimmt, möge folgende Zusammenstellung zeigen:

*Acetylresoflavin.*

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4(C_2H_3O_2)_3$	Gefunden im Mittel
C	58,25	57,90
H	2,91	2,97
Verseiftes Product	} 69,41	69,54
$C_{14}H_3O_4(OH)_3$		
$C_2H_2O$	30,58	30,95

*Methylresoflavin.*

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4(OCH_3)_3$	Gefunden im Mittel
C	62,19	61,88
H	3,65	3,59
OCH <sub>3</sub>	28,35	28,21

Durch den Umstand, dass im Resoflavinmolekül zwei anhydridartige Bindungen vorhanden sind, werden auch die oben erwähnten hohen Schmelzpunkte, die vorerst für ein grösseres Molekül zu sprechen schienen, erklärlich. Mit Benutzung des oben entwickelten Ausdruckes gestaltet sich auch das Entstehen des Resoflavins aus der Dioxybenzoesäure ausserordentlich einfach, indem dieses nach folgender Gleichung vor sich gehen kann:



Die Frage nach der Constitution des Resoflavins würde sich darnach auf die Aufklärung der Configuration des aus dem Methylresoflavin dargestellten sogenannten Aetheresters concentriren. Es wird sich aus derselben höchstwahrscheinlich die Art der Abspaltung der beiden Wassermoleküle und damit der Aufbau des Resoflavins selbst leicht ergeben. Das eingehendere Studium des Aetheresters soll unverzüglich in Angriff genommen und namentlich auch versucht werden, ob es nicht möglich ist, mit Umgehung der so kostspieligen Alkylierung mittelst Diazomethan aus dem Resoflavin selbst durch Behandlung mit Kali und Jodmethyl zu dem oben beschriebenen Methylätherester zu gelangen. Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass in dieser Richtung schon ein Versuch mit negativem Ergebniss vorliegt; allerdings mit Kali und Dimethylsulfat. 20 g Resoflavin wurden zweimal mit je 45 g Dimethylsulfat und 20 g Kali behandelt; es resultirte dabei ein Product, welches aus Eisessig umkrystallisirt und in drei Fractionen zerlegt wurde. Bei der Analyse wurde der Maximalgehalt an

Methoxyl zu 14,37 pC. gefunden; also nur etwas über die Hälfte dessen, was bei der Alkylierung mit Diazomethan erzielt werden konnte.

Die Thatsache, dass der oben beschriebene, sogenannte Alkylätherester nur in einer Ausbeute von ca. 45 pC. des Ausgangsmaterials erhalten wurde, hat es nothwendig gemacht, auch die Nebenproducte zu studiren. Die Untersuchung des oben mit B bezeichneten Antheiles konnte jedoch nicht genau ausgeführt werden, weil neben krystallisirten Verbindungen auch syrupöse Körper beim Ausäthern der angesäuerten Laugen erhalten wurden. Wohl aber liess sich nachweisen, dass beim Verseifen des krystallisirten Antheiles mit Kali die oben beschriebene beim Verseifen des Aetheresters erhaltene Verbindung entsteht. Uebrigens ist diese Untersuchung jetzt nicht mehr von besonderer Bedeutung, insofern als, wie schon früher erwähnt wurde, die Zusammengehörigkeit des sogenannten Methylätheresters mit dem Resoflavin sicher nachgewiesen ist.

In der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist auch ein Farbstoff angeführt, der bei der Behandlung des sym. Dioxybenzoesäureäthylesters mit Ammoniumpersulfat entsteht. Obwohl, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, das Färbungsvermögen dieses Körpers ziemlich ähnlich dem des Resoflavins ist, wurde doch die Untersuchung dieser Verbindung unternommen. Dabei hat es sich gezeigt, dass wir es mit einem Körper zu thun haben, der offenbar mit Resoflavin identisch ist, jedoch Verunreinigungen enthält, die nur sehr schwer durch Umkrystallisiren entfernt werden können. Das Acetylderivat schmolz bei 270—274<sup>o</sup>, wobei starke Schwärzung eintrat. Auch die nicht ganz negative Aethoxylbestimmung beim Acetylproducte (1,3—1,6 pC.  $C_2H_5O$ ) lässt auf Verunreinigungen schliessen. Nach gütiger brieflicher Mittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik hält auch diese die Verbindung für identisch mit Resoflavin.

Es erübrigt nur noch, diejenigen Thatsachen zu erwähnen, welche in Bezug auf die Zusammengehörigkeit des Resoflavins mit den beiden aus Gallussäure einerseits durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung (Galloflavin), andererseits mit Ammoniumpersulfat herstellbaren Farbstoffen namhaft gemacht werden können. Es sei von vornherein hervorgehoben, dass die Untersuchung dieser Verbindungen neuerdings in Angriff genommen werden muss und in Folge dessen die Angaben nur provisorischen Charakter haben können. Geht man von der Annahme der gleichen Zusammensetzung mit dem Resoflavin aus, so ergibt sich für diese Verbindungen mit Rücksicht auf das Verhältniss der Dioxybenzoësäure zur Gallussäure und in Anbetracht dessen, dass bei der Bildung dieser Körper zwei Moleküle Säure in Betracht kommen, der Ausdruck  $C_{14}H_8O_9$ , mit fünf freien Hydroxylen.

Das Product aus Gallussäure mit Persulfat betreffend sind, abgesehen von der Elementaranalyse, welche für jede der aufgestellten Formeln nahezu den gleichen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt fordert, im Acetylgehalte Differenzen noch vorhanden, und ebenso konnte bei der Methoxylbestimmung im Methylderivat als höchste Zahl bisher nur 37,82 erhalten werden, während theoretisch, der Formel  $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ , entsprechend, 39,94 pC. gefordert werden. Andererseits ist es aber sicher festgestellt, dass dieses Methylproduct dasselbe Verhalten gegen Kali zeigt, wie oben beim Methylresoflavin beschrieben wurde; ausserdem ist es gelungen, durch Behandlung des Methylderivates mit Kali und Jodmethyl die dem beim Resoflavin beschriebenen Methylätherester analoge Verbindung zu erhalten. Das Methylproduct wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Kali in etwa 25-procentiger methylalkoholischer Lösung unter Kochen gelöst (eine Stunde) und dann überschüssiges Jodmethyl zugesetzt (90 pC. Ueberschuss) und weiter 16 Stunden erhitzt. Hierauf wurde das noch übrige Jodmethyl und der Methylalkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Wasser auf-

genommen. Die nach einiger Zeit festgewordene, in Wasser ungelöste Substanz wurde abgesaugt und stellte gegen 54 pC. des Ausgangsmaterials dar; sie wurde hierauf mit einer grösseren Menge Alkohol gekocht, einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann vom Ausgeschiedenen, das ca. 10 pC. der in Wasser ungelösten Substanz betrug, abfiltrirt. Dieses Product war, nach dem Schmelzpunkte (bei 225° weich, bei 245° geschmolzen) zu urtheilen, unveränderte Substanz. Die alkoholische Lösung, stark eingengt und in der Kälte auskrystallisirend, lieferte weisse Krystalle, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, constant den Schmelzpunkt 84—87° zeigten. Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Werthe:

- I. 0,2346 g gaben 0,4949 CO<sub>2</sub> und 0,1231 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1374 g „ nach Zeisel 0,5914 Jodsilber.  
 III. 0,1213 g „ „ „ 0,5236 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>9</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,79	57,53	—	—
H	5,83	5,83	—	—
OCH <sub>3</sub>	58,12	—	56,81	56,97

Wie zu ersehen, ist auch hier die Methoxylzahl schlechter als beim entsprechenden Resoflavinderivate ausgefallen. Ob nun diese Analysenergebnisse durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen oder durch andere Gründe verursacht wurden, muss dahingestellt bleiben. Für erstere Möglichkeit würde die Thatsache sprechen, dass die Schmelzpunkte des Acetyl- und Methylderivates keineswegs so scharf sind, wie bei den entsprechenden Resoflavinabkömmlingen. Man kann es aber wohl als ziemlich sicher betrachten, dass ein dem Resoflavin vollkommen analog zusammengesetztes Product vorliegt.

Die Differenzen, die sich beim Galloflavin der Formel C<sub>14</sub>HO<sub>4</sub>(OH)<sub>5</sub> gegenüber ergaben, mögen aus unserer früheren Publication<sup>4)</sup> ersehen werden. Es ist aber zu bemerken, dass

<sup>4)</sup> loc. cit.



hierher eingereiht worden. So weit wir die Dinge übersehen, sind vorläufig nur Schlüsse aus dem im Allgemeinen analogen Verhalten massgebend gewesen und ist beispielsweise vorläufig in keinem Falle der Lactoncharakter so sicher nachgewiesen worden, wie beim Resoflavin. In dem Aufrollen der Lactonbindung ist nun aber ein methodischer Fortschritt gegeben, der bei allen diesen Verbindungen und in erster Linie bei der Ellagsäure selbst verfolgt werden muss. Bei der methyilirten Ellagsäure liegen Beobachtungen von Goldschmiedt vor, welche ein positives Resultat erhoffen lassen. Die Verbindungen von A. G. Perkin betreffend sind vorerst die Alkylderivate herzustellen, indem nur bei diesen Derivaten das analoge Verhalten bequem und exact constatirt werden kann.

Immerhin halten wir uns schon heute, selbstverständlich mit der nöthigen Reserve, berechtigt, für die von uns untersuchten Verbindungen als Stammsubstanz das Biphenylmethylolid anzunehmen, und von dieser Voraussetzung ausgehend, wollen wir in der Folge die Relation der verschiedenen Verbindungen zu einander und damit ihre Configuration aufzuklären versuchen.

Die Darstellung gelber Farbstoffe aus aromatischen Oxy Säuren durch Oxydation scheint nach der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie nach den Erfahrungen A. G. Perkin's eine sehr allgemeine Reaction zu sein, und wenn sich das eben Gesagte bestätigt findet, so besitzen wir in diesen Substanzen eine neue Gruppe von Farbstoffen, welche sich vom Biphenylmethylolid ableitet.

Damit würde auch die Erwartung Graebe's in Erfüllung gehen, dass sich aus dem Biphenylmethylolid, ebenso wie aus dem isomeren Xanthon, gefärbte Oxyderivate herleiten.

---