

Studien über Quercetin und seine Derivate

(III. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Quercitrin und Quercetin habe ich die Überzeugung gewonnen, dass keine der bisher aufgestellten Formeln dieser Verbindungen sich mit den Thatsachen vollkommen vereinbaren lasse. Obwohl ich nun dieser meiner Überzeugung in der zweiten Abhandlung Ausdruck geliehen habe, habe ich es trotzdem unterlassen, den vielen, schon vorhandenen Formeln eine neue, nicht besser gestützte, hinzuzufügen. Mein Streben ging vielmehr und geht noch jetzt dahin, durch das Studium der Umsetzungen und der Derivate des Quercetins einen Ausdruck für dessen Zusammensetzung zu gewinnen, den man als endgiltig und experimentell allseitig sicher begründet ansehen könnte. Von diesem Endziel bin ich leider noch sehr weit entfernt; doch sind immerhin einige Fortschritte in dieser Richtung zu verzeichnen.

Da ich nun über diesen Gegenstand schon lange nicht publicirt habe, so will ich die fertigen, abgeschlossenen Versuche hiemit der Öffentlichkeit übergeben, ohne mich vorläufig mehr, als nothwendig ist, in theoretische Betrachtungen einzulassen.

Zur Molekulargrösse des Quercetins.

Bei der complicirten, jedenfalls hochmolekularen Zusammensetzung des Quercetins hat die Bestimmung des Molekulargewichtes aus den Derivaten immer etwas Unsicheres und Zweifelhafte. Es müssten denn ganz besonders günstige Um-

stände vorwalten. In der That bieten die meisten Quercetin-derivate keinen auch nur einigermaßen sicheren Anhaltspunkt zur Bestimmung der Molekulargrösse der Grundsubstanz. Eine Ausnahme hievon machen bis zu einem gewissen Grade die Acetyl-derivate des vollständig äthylirten, respective methylirten Quercetins. Aber auch hier ist noch ein Moment der Unsicherheit vorhanden, welches uns nicht gestattet, das Molekulargewicht des Quercetins mit absoluter Sicherheit zu ermitteln.

Wenn man das Quercetin acetylirt, so erhält man ein weisses Acetyl-derivat. Ist dieser Farbenwechsel an sich schon merkwürdig genug, so haben weitere Versuche gezeigt, dass hier ausser der Ersetzung des Wasserstoffes der Hydroxylgruppen durch Acetyl noch eine andere Reaction statt hat, die die Farbenwandlung von gelb in weiss verursacht. Diese beiden in diesem Falle nebeneinander verlaufenden Reactionen sind wir nämlich zu trennen in der Lage und können sie dann besser beobachten und studiren.

Methyl- respective Äthylquercetin enthält kein freies Hydroxyl mehr, denn sie sind in Kalilauge unlöslich. Und doch besitzen sie noch die den Quercetinderivaten eigenthümliche gelbe Farbe. Die eine Reaction, Ersetzung des Wasserstoffs im Hydroxyl, ist also hier voll und ganz vor sich gegangen und wir können nun mit diesen gelben Producten auch die zweite Reaction vornehmen, indem wir sie durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in weisse Acetylalkyl-derivate umwandeln.

Der Eintritt von Acetyl in eine organische Verbindung unter Farbenwandlung, ohne dass ein ersetzbarer Hydroxylwasserstoff vorhanden wäre, ist, soviel mir bekannt ist, bisher nur bei chinon-artiger Bindung beobachtet worden. Ich habe daher per analogiam dies auch beim Quercetin vorausgesetzt und habe diese meine Vermuthung schon in meiner Abhandlung erwähnt.

Wenn nun diese wahrscheinliche aber trotzdem vorläufig hypothetische Voraussetzung im Folgenden als Grundlage meiner Bestimmung des Molekulargewichtes des Quercetins erscheint, so ist sie anderseits die einzige Hypothese, die in Betracht kommt. Selbst von dieser Voraussetzung abgesehen, ist jedenfalls durch meine Methode der einfachste Ausdruck für die Molekulargrösse des Quercetins sicher und bestimmt gegeben.

Dieses vorausgeschickt, gehe ich nun zur eigentlichen Beschreibung der Methode über.

Durch eine genaue quantitative Bestimmung des Acetyls in den Acetylalkylquercetinen bin ich im Stande den einfachsten Werth für die Molekulargrösse der Acetylalkylquercetine zu bestimmen. Weiterhin kann ich durch die quantitative Bestimmung der Alkylgruppen das Verhältniss des Acetyls zu den Alkylen ermitteln. Ich weiss also mit anderen Worten, wie viele Alkylgruppen ich von dem Molekulargewicht der Alkylquercetine zu subtrahiren habe, um zum einfachsten Ausdruck für das Molekül des Quercetins zu gelangen. Es muss dann noch selbstverständlich nachgewiesen werden, dass nur mit Jodwasserstoffsäure abspaltbare Alkylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind, oder besser, dass man durch Jodwasserstoffsäure von den Alkylquercetinen zum Quercetin zurückgelangen kann. Dieser Nachweis ist ganz besonders wichtig mit Rücksicht auf die erst kürzlich von Zeisel und mir ¹ beim Phloroglucin gesammelten Erfahrungen.

Was nun die praktische Ausführung dieser Bestimmung betrifft, so hat es sich fürs Erste darum gehandelt, eine genaue, für diesen speciellen Fall anwendbare Methode der Acetylbestimmung ausfindig zu machen.

Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich ein Verfahren mittels Barythydrat angegeben und habe auch eine nach dieser Methode ausgeführte Acetylbestimmung im Acetylmethylquercetin angeführt. Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchung habe ich mich überzeugt, dass dieses Verfahren, selbst bei grösster Vorsicht, für diesen Zweck nicht genügend genaue Zahlen liefert. In der That ist auch die in der ersten Abhandlung angeführte Acetylbestimmung, welche mit Barythydrat ausgeführt wurde, nicht ganz richtig. Zum Zwecke der Bestimmung der Molekulargrösse konnte ich daher dieses Verfahren nicht anwenden. Glücklicherweise ist die von Liebermann ² beim Quercetin angewandte Methode auch für die Alkylquercetine brauchbar.

Die Alkylquercetine kann man in concentrirter Schwefelsäure gelöst auf 100° erwärmen und durch Verdünnen mit Wasser

¹ Monatsh. f. Chem. IX. Bd, S. 217.

² Berl. Ber. 1884, S. 1680.

quantitativ wiedergewinnen. Die Acetylbestimmung gestaltet sich daher infolge dessen höchst einfach.

Acetylmethyl- respective Acetyläthylquercetin lösen sich schon in der Kälte mit gelber Farbe in der Schwefelsäure auf, die Lösung wird noch einige Zeit auf 50 bis 60° erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Es scheiden sich dann Methyl- respective Äthylquercetin aus, welche auf einem tarirten, bei 100° getrockneten Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann gewogen werden. Die Concentration der Schwefelsäure sowie die angewandte Menge derselben sind genau so, wie sie seinerzeit Liebermann angegeben hat. Die nach dieser Methode beim Acetylmethylquercetin, verschiedener Darstellung, erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

- I. 1·6017 g bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben
1·4281 g Methylquercetin;
II. 2·4096 g bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben
2·1510 g Methylquercetin;
III.¹ 1·3151 g bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben
1·1738 g Methylquercetin;
IV.¹ 1·0733 g bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben
0·9564 g Methylquercetin.
V. 2·6953 g bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben
2·4057 g Methylquercetin.

In 100 Theilen:	I	II	III	IV	V	Mittel
Methylquercetin	89·16	89·26	89·25	89·11	89·25	89·20

Das wiedergewonnene Product wurde durch Schmelzpunkt und Analyse als unzersetztes Methylquercetin charakterisirt.

Ausserdem habe ich noch zur Controle die Verseifung mittels Barythydrat quantitativ vorgenommen. Trotz aller Vorsicht differirten die nach dieser Methode gefundenen Zahlen doch bis zu 1% unter einander. Zwei der bestübereinstimmenden gaben 15·21% und 14·64% Essigsäure. Rechnet man die Essigsäure auf C₂H₂O um und addirt diese Zahl zu 89·20 Methylquercetin, so erhält man im Mittel 99·64%.

So wäre denn der eine Theil meiner Aufgabe für das Methylquercetin erreicht. Aus der Zahl 10·80% C₂H₂O berechnet sich

¹ Aus Rhamnetin dargestellt.

der einfachste Ausdruck für das Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins mit 388. Sind, wie ich es als sehr wahrscheinlich halte, zwei Acetylgruppen eingetreten, so verdoppelt sich selbstverständlich diese Zahl. Demgemäss ist das Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins sehr wahrscheinlich wenn auch nicht ganz sicher, gleich 776.

Ebenso glatt und ohne Schwierigkeit gestaltete sich diese Bestimmung beim

Acetyläthylquercetin.

Diese Verbindung habe ich bisher noch nicht beschrieben, obwohl ich schon in der ersten Abhandlung erwähnt habe, dass auch Äthylquercetin ein weisses Acetylproduct liefert. Ich will das Versäumniss jetzt nachholen und zugleich diejenige Methode der Darstellung des Äthylquercetins angeben, welche sich im Verlaufe meiner Untersuchungen praktisch am besten bewährt hat. 12 g reines Quercetin wurden in 300 cm^3 absoluten Alkohols gelöst, 8 g Kali und die entsprechende Menge Jodäthyl hinzugefügt und 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es wurde dann weiterhin in einem Intervall von 4 bis 5 Stunden noch zweimal je 4 g Kali und die entsprechende Menge Jodäthyl hinzugesetzt. Die weitere Aufarbeitung habe ich bereits mitgetheilt und verweise ich in dieser Beziehung auf meine erste Abhandlung. Ich erhielt beim Einhalten obiger Verhältnisse 62—73% der theoretischen Menge an reinem Äthylquercetin, welches bei der Analyse ¹ folgende Zahlen geliefert hat.

0·2410g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5864g Kohlensäure und 0·1370g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel aus den früheren Zahlen
C	66·36	66·40
H	6·32	6·23

¹ Das Äthyl- sowie Acetyläthylquercetin liefern nach Kupfer verbrannt zu niedrige, wenn auch constante Kohlenstoffzahlen. Ähnliches hat Zeisel beim Colchicin (Monatsh. VIII, 557) beobachtet. Quercetin selbst und alle anderen Derivate gaben dieselben Zahlen, ob nun die Analyse nach Kupfer oder mit Kupferoxyd oder mit Bleichromat gemacht wird.

Das Acetylaethylquercetin erhält man, wenn Äthylquercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler erwärmt wird. Dasselbe ist in kaltem absolutem Alkohol nicht leicht löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in Form weisser glänzender Nadeln, deren Schmelzpunkt constant bei 151—153° gefunden wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2292 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5521 g Kohlensäure und 0·1272 g Wasser;
 II. 0·2521 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6057 g Kohlensäure und 0·1387 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
C	65·69	65·52	65·60
H	6·16	6·12	6·14

Die bei der Verseifung nach Liebermann erhaltenen Zahlen sind folgende:

- I. 2·0105 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·8210 g Äthylquercetin;
 II. 1·8730 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·6975 g Äthylquercetin;
 III. 3·8211 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 3·4634 g Äthylquercetin;
 IV. 3·9205 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 3·5534 g Äthylquercetin;
 V. 2·6092 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·3674 g Äthylquercetin;
 VI. 4·4979 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 4·0778 g Äthylquercetin;

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	Mittel
Äthylquercetin . . .	90·57	90·63	90·64	90·63	90·76	90·66	90·65

Auch hier wurde die wiedergewonnene Substanz als Äthylquercetin charakterisirt.

Bezüglich der Acetylbestimmung mittels Barythydrat gilt dasselbe wie beim Acetylmethylquercetin. Das Mittel aus meinen Zahlen war 14·03% Essigsäure. Diese Zahl auf C₂H₂O umgerechnet und zu 90·65 addirt, liefert 100·47%.

Die Zahl $9 \cdot 35\%$ für C_2H_2O führt auf 449 als den einfachsten Ausdruck für das Molekulargewicht des Acetyläthylquercetins. Wie bereits erwähnt, halte ich es aber für wahrscheinlich, dass zwei Acetylgruppen eintreten, so dass das Molekulargewicht des Acetyläthylquercetins 898 wäre.

Durch diese unter einander gut übereinstimmenden Verseifungszahlen für das Acetylmethyl- und Acetyläthylquercetin war der eine Theil meiner Aufgabe erledigt und es hat sich dann weiterhin darum gehandelt, dass Verhältniss von Acetyl zu Methyl respective Äthyl zu ermitteln. Das hier einzuschlagende Verfahren war in der ausgezeichneten Methoxylbestimmungsmethode Zeisel's ¹ gegeben. Ich erhielt nach dieser Methode beim Methylquercetin I $33 \cdot 86\%$, II $34 \cdot 22\%$ CH_3O . Rechnet man aus diesen Zahlen das Verhältniss $C_2H_2O : CH_3O$ im Acetylmethylquercetin, so erhält man als Ausdruck dafür $1 : 3 \cdot 79$ respective $1 : 3 \cdot 83$. Wenn nun auch diese Verhältnisszahlen für den speciellen Zweck vielleicht genügen würden, so ist die Differenz im Methoxylgehalt immerhin viel bedeutender, als man sie bisher bei Methoxylbestimmungen nach dieser Methode beobachtet hat. Das Verhältniss $1 : 4$ verlangt nämlich für Methylquercetin circa 36% CH_3O . Dazu kam noch, dass sich auch bei der Äthoxylbestimmung im Acetyläthylquercetin eine, wenn auch geringere Differenz ergab. Ich erhielt beim Acetyläthylquercetin I $38 \cdot 92\%$, II $38 \cdot 52\%$, III $39 \cdot 21\%$ C_2H_5O . Die resultirenden Verhältnisszahlen sind $1 : 3 \cdot 88$, $1 : 3 \cdot 84$, $1 : 3 \cdot 91$. Das Verhältniss $1 : 4$ verlangt $40 \cdot 0\%$ C_2H_5O und es ist daher auch hier eine Differenz von circa 1% zu constatiren. Diese Thatsachen waren jedenfalls auffallend, wenn auch die oben erwähnten Zahlen keine andere Deutung zulassen, als dass in diesen Verbindungen auf ein C_2H_3O vier C_2H_5O kämen. Dieselbe Erfahrung habe ich auch beim Rhamnetin (Methyl- und zwar wahrscheinlich Dimethylquercetin) gemacht, wie ich es des näheren in der folgenden Abhandlung auseinandersetzen werde. Ja bei Gelegenheit der Untersuchung der eigentlichen Phloroglucinäthyläther von Will und Albrecht haben Zeisel und ich zweimal circa $1 \cdot 5\%$ weniger Äthoxyl erhalten, als der Theorie entspricht. Die von mir bei den

¹ Monatsh. f. Ch., VI., S. 989.

Alkylquercetinen constatirte Thatsache scheint daher bei allen Alkylderivaten von Körpern stattzuhaben, welche einen Phloroglucinrest enthalten.

Ein zufälliger Umstand hat mich auf eine kleine Verbesserung der Zeisel'schen Methode für diesen speciellen Fall gebracht. Während das Rhamnetin, wie bereits erwähnt, keine schön stimmende Zahlen lieferte, ging die Methoxylbestimmung beim Acetylramnetin ganz glatt von statten und lieferte die theoretisch verlangten Zahlen. Es wäre nun möglich, dass die sich bildende Essigsäure die Ursache der besseren Zahlen sein könnte. Damit würde es auch stimmen, dass die Differenz beim Acetyläthyl- kleiner ist als beim Methylquercetin.

Ich habe daher die Alkylbestimmungen mit einer Jodwasserstoffsäure unternommen, der ich 6 bis 8 Volumprocent Essigsäureanhydrid hinzugefügt hatte. Thatsächlich haben sich in Folge dessen die Zahlen gebessert, und zwar ganz gleichmässig sowohl beim Methyl- und Acetyläthylquercetin als auch beim Rhamnetin. Ja sogar beim Triäthylphloroglucin konnte ich eine Verbesserung der Äthoxylzahl wahrnehmen.

Es ist wohl selbstverständlich, dass ich mich durch Controlversuche überzeugt habe, dass das Plus nicht von der mit Anhydrid versetzten Jodwasserstoffsäure herrühre.

Die Ursache dieses Ausfalles an CH_3O respective $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ist noch nicht aufgeklärt. Ebenso wenig kann ich angeben, welche Rolle die Essigsäure bei der Verhütung desselben spielt. Hoffentlich wird das von Zeisel und mir ¹ fortgesetzte Studium der Alkylderivate der secundären Formen des Phloroglucins auch einiges Licht über diesen Gegenstand verbreiten.

Die nach dem modificirten Verfahren beim Methylquercetin erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

I.	0.2559g	bei 100°	getrocknete	Substanz	gaben	0.7039g	Jodsilber
II.	0.2202g	"	"	"	"	0.605g	"
III.	0.2331g	"	"	"	"	0.6322g	"

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
CH_3O	36.28	36.09	35.78	36.05

¹ Monatsh. f. Ch. IX, S. 217.

Das Verhältniss von $C_2H_2O : CH_3O$ berechnet sich daraus wie 1 : 4·03. Im Acetylmethylquercetin sind daher auf eine Acetylgruppe vier Methylgruppen enthalten.

Weiterhin erhielt ich beim Acetyläthylquercetin folgende Resultate:

I.	0·1844g	bei 100°	getrockneter	Substanz	gaben	0·3822g	Jodsilber
II.	0·2222g	"	"	"	"	0·4579g	"
III.	0·2645g	"	"	"	"	0·5412g	"
IV.	0·1908g	"	"	"	"	0·3978g	"

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Mittel
C_2H_5O	39·68	39·50	39·18	39·90	39·56

Das Verhältniss von $C_2H_2O : C_2H_5O$ ist daher im Acetyläthylquercetin wie 1 : 3·95.

Als einfachen Ausdruck für die Molekulargrösse des Acetylmethylquercetins fanden wir oben 388, während die entsprechende Zahl für das Acetyläthylquercetin 448 war. Subtrahiren wir in dem einen Falle $1C_2H_2O + 4CH_2$, in dem anderen aber $1C_2H_2O + 4C_2H_4$, so erhalten wir als den einfachsten Ausdruck für das Molekül des Quercetins 290 respective 294.

Dass die beiden vom Methyl- und Äthylquercetin abgeleiteten Zahlen unter einander so gut übereinstimmen, beweist fürs Erste die vollkommen analoge Constitution beider Verbindungen, anderseits wird dadurch auch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der zu diesem Resultate führenden Bestimmungen um ein Bedeutendes erhöht.

Eingangs meiner Erörterungen habe ich schon bemerkt, dass zur Giltigkeit dieser Bestimmung noch der Nachweis erforderlich ist, dass nur durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Alkylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind. In dieser Beziehung verweise ich auf die folgende Abhandlung, in welcher ich die Darstellung von Quercetin aus Methylquercetin beschreibe.

Wie bereits wiederholt erwähnt, halte ich es per analogiam als sehr wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung der gelben Alkylquercetine in weisse Acetylalkylquercetine zwei Acetylgruppen vom Molekül aufgenommen werden. Demgemäss wäre dann das Molekulargewicht des Quercetins 584. Dass dies vorerst doch nur hypothetisch ist, dessen bin ich wohl bewusst, und die

vollkommen sichere Aufklärung und Erkenntniss dieser Reaction soll meine allernächste Aufgabe sein. Wenn wir nun auch durch meine Bestimmung nicht sofort in der Lage sind, eine sichere Formel aufzustellen, so ist doch immerhin die Zahl der in Betracht kommenden Ausdrücke eine viel geringere als ehemals. Gehen wir beispielsweise die von Liebermann und Hamburger gegebene Aufzählung aller zehn für Quercetin aufgestellten Formeln durch, so sehen wir, dass nur Eine der Hauptbedingung, die heute an eine Quercetinformel gestellt werden muss, einigermaßen entspricht. Es ist dies die Formel von Löwe $C_{15}H_{12}O_7 = 304$, während die anderen sich zu sehr von 292 oder einem Multiplum davon entfernen. Damit will ich mich aber noch nicht für die Löwe'sche Formel ausgesprochen haben, wie ich überhaupt die Frage nach der wirklichen Formel des Quercetins noch nicht für spruchreif halte.

Zum Schlusse will ich noch kurz einige Versuche erwähnen, die ich angestellt habe, um die Bedenken Liebermann's gegen meine Zahlen bei der quantitativen Zersetzung des Quercitrins zu beheben. Sein Haupteinwand war, dass ich aus verdünntem Alkohol umkrystallisire und bei dieser Reinigungsmethode etwas Quercetin bei Quercitrin bleiben kann. So unwahrscheinlich dies auch sein mag, angesichts meiner zahlreichen Versuche bei Präparaten verschiedener Herkunft und in verschiedenen Stadien der Reinigung, so habe ich doch noch folgende Versuche gemacht.

Tromsdorff'sches Quercitrin wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es lieferte die

Zersetzungsahl.....	I	63·52%	Quercetin
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.....	II	63·66%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.....	III	63·62%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.....	IV	63·74%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.....	V	63·63%	„
Hierauf wurde das Quercitrin dreimal aus Wasser umkrystallisirt und lieferte		63·51%	„

Wie verhält sich dem gegenüber ein Gemisch von Quercitrin und Quercetin. Die Richtigkeit der Liebermann-Hamburger'schen Zahlen vorausgesetzt, müsste mein Quercitrin ungefähr 3% Quercetin enthalten. Ich machte mir nun ein Gemisch von meinem reinen Quercitrin und Quercetin und unterwarf dieses Gemisch derselben Reinigung wie in der früheren Versuchsreihe.

Das ursprüngliche Gemisch lieferte	I	66·93%	Quercetin;
dreimal aus verdünntem Alkohol umkry-			
stallisirt	II	67·56%	„
dreimal aus verdünntem Alkohol umkry-			
stallisirt	III	69·2 %	„
dreimal aus verdünntem Alkohol umkry-			
stallisirt	IV	73·4 %	„
dreimal aus verdünntem Alkohol umkry-			
stallisirt	V	79·99%	„

Ich glaube, dass diese Zahlen ohne jeden Commentar für die Richtigkeit meiner Bestimmung sprechen.

Ich will nur noch bemerken, dass bei der ersten Versuchsreihe bei der letzten Zersetzung von 70 g Quercitrin nur mehr 8 g übrig blieben, und dass trotzdem die Zersetzungsahlen constant waren.
