

# Über den Farbstoff des Akazienholzes

Von

LEOPOLD SCHMID und KATHE PIETSCH

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Die chemische Erforschung zahlreicher besonders technisch verwerteter Farbhölzer ist schon seit langem Grund chemischer Untersuchungen. (Literatur bei CZAPEK, Biochemie der Pflanze, III. Bd., II. Aufl., Jena 1921, S. 402—443; HERZIG<sup>1</sup>, V. KONSTANECKY<sup>2</sup>, PERKIN<sup>3</sup>, RUPE und LENZINGER in Äbderhalden, Biochemisches Handlexikon, 6. Bd., Berlin 1911; A. VOGEL, Untersuchungen über den Bau und das mikrochemische Verhalten der wichtigsten Farbhölzer des Handels, Lotos Jg. 23, 1873, S. 49 und 157.)

Ihrer chemischen Natur nach sind die Holzfarbstoffe vorwiegend Derivate des Flavons, das ja mit seinem Ringsystem die Stammsubstanz der Flavonfarbstoffe und auch der Anthozyane (Morin  $C_{15}H_{10}O_7$ , Fisetin  $C_{15}H_{10}O_6$ , Quercetin  $C_{15}H_{10}O_7$ , Pelargonidin  $C_{15}H_{11}O_6Cl$ , Zyanidin  $C_{15}H_{11}O_6Cl$ , Delphinidin  $C_{15}H_{11}O_7Cl$ ) ist, und Derivate des Anthrazens (Morindon  $C_{15}H_{10}O_5$ , Alizarin  $C_{14}H_8O_4$ ). Eine besondere Gruppe bilden das Brasilin und Haematoxylin. Manche von ihnen sind technisch verwendete Produkte. Daneben finden sich aber auch Holzfarbstoffe, die technisch nicht verwertet werden. Zu diesen technisch nicht verwerteten Farbstoffen zählt jener des Akazienholzes, der bis jetzt noch nicht näher beschrieben ist. Ein Trivialname liegt für diesen Körper nicht vor. Als Akazienfarbstoff wurde in den Blüten von

---

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 5, 1884, S. 72, 6, 1884, S. 863, 9, 1888, S. 507 und 548, 12, 1896, S. 172, 14, 1893, S. 39, 15, 1894, S. 683, 16, 1895, S. 312, 17, 1896, S. 421, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 93, 1884, S. 72, 94, 1885, S. 863, 97, 1888, S. 507, 548, 100, 1891, S. 172, 102, 1893, S. 39, 103, 1894, S. 683, 104, 1895, S. 312, 105, 1896, S. 421.

<sup>2</sup> Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 2302, 37, 1904, S. 784.

<sup>3</sup> Chem. News 74, 1896, 120; Journ. Chem. Soc. 71, 1897, S. 1194.

*Robinia pseudacacia* ein gelber Farbstoff gefunden, der nach den Arbeiten von ZWENGER und DRONKE, Ann. 123, S. 145; E. SCHMIDT und WALLIASCHKO, Arch. pharm. 1904, S. 210, 1909, S. 447, sich als eine glykosidische Verbindung des Kämpferols  $C_{15}H_{10}O_6$  und der Rhamnose erwies; dieser ist aber vom Holzfarbstoff verschieden. Über den gelben Farbstoff des Kernholzes ist in der chemischen Literatur außer einer Mitteilung in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien des Jahres 1923 von J. KISSER: „Über histochemische Untersuchung einiger flavonführender Farbhölzer“ keine chemische Angabe zu finden; dies ist die einzige auf den Farbstoff des Akazienholzes überhaupt bezugnehmende Stelle in der Literatur. In genannter Arbeit wird das Hauptaugenmerk darauf gelegt, Kristallisation der Farbstoffe einiger Farbhölzer auf „mikrochemischem“ Weg zu erzielen und die Methodik für diese Zwecke und zum Nachweis festzulegen. Genannter Autor spricht auf Grund von mikrochemischen Reaktionen von einer möglichen Identität des Robinins mit dem Holzfarbstoff, betont aber, daß endgültige Klarheit erst eine makrochemische Untersuchung schaffen könne.

Bevor die chemische Untersuchung einsetzen konnte, mußte die Isolierung des Ausgangsmaterials ausgearbeitet werden. Nach orientierenden Vorversuchen zeigte sich, daß Alkohol als geeignetstes Lösungsmittel in Frage komme. Zur Verwendung gelangten 8 kg Stammholz, das von Akazienbäumen aus Fahndorf in Niederösterreich stammte. Die Holzscheite wurden auf der Drehbank zu feinen Spänen zerfasert und dann in einer Mühle zu Holzmehl vermahlen. In dieser Form wurde das Material einer erschöpfenden Extraktion mit Alkohol unterworfen, die 6 Tage lang dauerte. Das Ende der Extraktion war daran zu erkennen, daß der abfließende Alkohol vollständig farblos war und bei Zusatz von Lauge keine Rotfärbung mehr gab. Die Rotfärbung mit Lauge ist nämlich eine charakteristische Reaktion des Farbstoffes, aus deren Auftreten auf seine Anwesenheit auch in großer Verdünnung (Bläulichrot) geschlossen werden kann. Die alkoholischen Extrakte, welche dunkelbraune Farbe besaßen, wurden im Vakuum auf zirka 7 l eingeengt und mit Wasser versetzt; dabei fiel ein brauner Niederschlag aus und die dunkelbraune Färbung der Lösung hellte sich gleichzeitig auf. Das Lösen in Alkohol und Ausfällen in Wasser wurde noch zweimal wiederholt; dadurch konnte ein Großteil der Begleitstoffe abgetrennt werden.

Hierauf wurden der durch Fällung mit Wasser erhaltene Niederschlag und die wässerigen Mutterlaugen getrennt aufgearbeitet.

Bei der Aufarbeitung der farbstoffhaltigen Rohfällung stellten sich insofern große Schwierigkeiten entgegen, als die Farbstoffkonzentration im Vergleich zu der großen Menge der Begleitstoffe nur eine sehr geringe war. Ein Aufarbeiten durch Salzbildung mit Säuren war auch nicht möglich, da der Farbstoff mit diesen keine Salze gibt. In Alkalien war er wohl leicht löslich, doch durfte, wie ein Vorversuch zeigte, dieses Lösungsmittel nicht benutzt werden, da alkalische Farbstofflösungen einer schnellen Oxydation unter Zersetzung des Farbstoffes anheimfallen. Es war daher nicht wie bei den Anthozyanen die Möglichkeit gegeben, den Farbstoff als Salz zu isolieren. Schließlich konnten wir eine wenn auch sehr geringe Löslichkeit in Äther beobachten. Nach wiederholten Versuchen, die durchwegs erfolglos blieben, den Farbstoff nämlich durch fraktionierte Fällung aus den verschiedensten Lösungsmitteln (wie Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Wasser, Chloroform) anzureichern, mußten wir uns schließlich doch zum unbequemen Weg der Ätherextraktion entschließen; unbequem deshalb, weil die geringe Löslichkeit eine Extraktion auf lange Dauer erforderte. Auch bei dieser Ätherextraktion war sorgfältige Einhaltung bestimmter Bedingungen erforderlich.

Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd gut getrocknete Rohfällung wurde in fein gepulvertem Zustand einer kalten Ätherextraktion unterworfen. Dabei ging natürlich anfänglich der Farbstoff mit einer Menge leicht löslicher Begleitstoffe in Lösung. Die ersten Auszüge waren stark grün gefärbt und mußten verworfen werden. Mit der Dauer der Extraktion traten diese Verunreinigungen immer mehr zurück, so daß dann farbstoffreichere Auszüge zu erhalten waren. Zur Ätherbehandlung waren 55 g Rohfällung verwendet worden. Im Ätherextrakt waren 25 g Farbstoff angereichert. Die damit vorgenommene Reinigung war aber noch nicht so weit fortgeschritten, als daß der Farbstoff kristallisiert zu fassen gewesen wäre. Um den Farbstoff auf chemischem Wege, wie dies mit Erfolg beim Apigenin über das gut kristallisierende Azetylapigenin möglich war, schon in dieser Etappe kristallisiert abzuschneiden, war auch noch keine Möglichkeit vorhanden, da ein Versuch, ihn zu azetylieren, wegen der allzu großen Menge der Begleitstoffe noch zu keinem faßbaren Azetyl-

körper geführt hatte. So mußten wir trotz des sehr verlustreichen Weges die mechanische Reinigung weiter fortsetzen. Die weitere Aufarbeitung bestand nun in der erneuten Ätherextraktion der schon einmal nach einer Ätherbehandlung erhaltenen und vom Äther befreiten Extrakte, die nun in der Menge von 25 g vorlagen. Auch hiebei waren die ersten Extrakte wieder grün gefärbt, doch nicht mehr so intensiv wie bei der ersten Ätherbehandlung. Die stark verunreinigten Auszüge wurden wieder vernachlässigt. Mit fortschreitender Ätherbehandlung nahm die Menge der Verunreinigungen in den Extrakten ab, was gleichzeitig auch daran zu erkennen war, daß der ablaufende Äther nicht mehr wie ursprünglich grün, sondern im Laufe der Zeit braun, gelb, hellgelb bis fast farblos war. Die fortschreitende Befreiung des Farbstoffes von den Begleitstoffen war auch an dem Verhalten des Produktes gegenüber Lauge zu erkennen; während der reine Farbstoff mit Lauge eine ausgesprochene Rotfärbung gibt, die mit Säure in Gelb umschlägt, geben die weniger reinen Produkte eine rot und grün fluoreszierende Färbung der alkalischen Lösung. Nachdem der Farbstoff drei Monate dieser Behandlung unterworfen worden war, stellte sich heraus, daß dieses Verfahren nicht unbegrenzt fortgesetzt werden dürfe, da noch ein Begleitstoff vorhanden ist, der in Äther allerdings noch bedeutend schwerer löslich als der Farbstoff ist. In dem Maße, als die Farbstoffkonzentration in den Extrakten zurückgeht, überwiegt dieser Begleitstoff, so daß die Extraktion nicht bis zur Erschöpfung fortgesetzt werden konnte. Die rein gelben Ätherextrakte wurden nun eingedampft, wobei ein dunkelgelber farbstoffreicher Rückstand in der Menge von 9 g verblieb. In dieser Etappe der Aufarbeitung war das Ausgangsmaterial aber schon so rein, daß es möglich war, analog, wie es sich beim Apigenin<sup>4</sup> bewährt hatte, es durch Überführung in ihm chemisch nahestehende Derivate kristallisiert zu erhalten. Als solches eignete sich sehr gut das Azetylprodukt, welches durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht zugänglich war. Dieser Azetylkörper ergab nach seiner Verseifung mit alkoholischer Salzsäure nun tatsächlich ein wunderschön kristallisiertes Farbstoffmaterial.

Da die Ausbeute in Ätherextrakten schließlich nur 9 g er-

<sup>4</sup> SCHMID und WASCHKAU, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 83.

geben hatte, da ferner der Farbstoff in unreinem Zustand sehr leicht auch im Wasser löslich ist, so wollten wir auf die in den Mutterlaugen verbliebenen Farbstoffmengen nicht verzichten, denn diese zeigten noch deutlich die für den Farbstoff charakteristische Färbung mit Lauge. Die wässrig alkoholische Lösung, die beim Ausfällen des Farbstoffes mit Wasser erhalten wurde, engten wir im Vakuum am Wasserbade so lange ein, bis aller Alkohol entfernt war, und unterwarfen die Farbstofflösung der Ätherbehandlung so lange, bis der abtropfende Äther farblos war und mit Lauge nicht mehr die charakteristische Färbung gab. Auch bei der Ätherextraktion der wässrigen Lösung zeigten sich die ersten Partien, die die größte Menge Extrakt gaben, sehr stark durch Begleitstoffe verunreinigt. Es war daher überflüssig, sie einer weiteren Ätherbehandlung zu unterwerfen. Erst in den späteren Extrakten war der Farbstoff in der Menge von 0.7 g zu finden. Diese 0.7 g wurden mit den 25 g gemeinsam der zweiten Ätherextraktion unterzogen. Die Gesamtausbeute an reinem Farbstoffmaterial aus den Ätherextrakten betrug dann 9.4 g Farbstoff.

Da nun die Ausbeute so gering war und die Befürchtung nahelag, daß nennenswerte Mengen Farbstoff in den Verunreinigungen der ersten Ätherextrakte zurückgeblieben waren, versuchten wir, auch aus diesen Teilen den Farbstoff zu gewinnen. Der Rückstand wurde daher vorsichtig einer Behandlung mit Salzsäure zur Hydrolyse von Begleitstoffen unterworfen, analog wie dies mit Erfolg bei den Anthozyanen von WILLSTÄTTER durchgeführt wurde. Alle nach dieser Richtung hin angelegten Versuche konnten die Ausbeute nicht verbessern.

Der Versuch, den aus der Fällung gewonnenen Farbstoff in Alkohol zu lösen und mit Wasser zu fällen, führte ebensowenig zu einem kristallisierten Produkt wie die Versuche, den Farbstoff aus verdünntem Alkohol verschiedenster Konzentration, Chloroform, Essigester, Methylalkohol, heißem Wasser und Azeton umzukristallisieren. Bemerkenswert dabei war nur, daß der Farbstoff im Rohzustand in Wasser sehr leicht löslich war, in diesem Reinheitsgrade aber nicht mehr.

Die Benutzung des Azetylproduktes zur weiteren Veredlung des Farbstoffes hatte aber zur Voraussetzung, daß der Farbstoff nicht als Glykosid vorliege. Nun zeigte aber der aus dem Azetylprodukt gewonnene Farbstoff und der nicht durch Azetylierung

gereinigte Farbstoff Verschiedenheit. Eine Säurebehandlung des Ausgangsmaterials ließ tatsächlich Zucker erkennen. Die Farbstoffkomponente war aber nicht kristallisiert zu fassen. Wir standen nun vor der Wahl, über den Weg der Azetylierung zur kristallisierten Farbstoffkomponente zu gelangen oder durch weitere Umkristallisationsversuche, deren Ergebnis ganz unsicher war, mit dem Glykosid weiter zu arbeiten. Im Hinblick auf die bescheidenen Materialmengen, die uns nur noch zur Verfügung standen (9·4 g), entschlossen wir uns zum ersteren sicheren Weg, nämlich das vorhandene Material über das Azetylprodukt in das kristallisierte Aglykon überzuführen. Die Bedingungen, die bei der Azetylierung herrschen, scheinen auf die Begleitstoffe einen azetolytischen Einfluß auszuüben, der energischer auf diese einwirkt, als dies bei einer Glykosidspaltung mit Salzsäure von 10% erfolgt.

Es wurde nun das rohe nach Ätherbehandlung vorliegende Farbstoffmaterial durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Azetylprodukt übergeführt. Dieser Azetylkörper war nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in wunderschön kristallisierten Nadeln zu erhalten und zeigte nach weiterem Umkristallisieren einen konstant bleibenden Schmelzpunkt von 216°. Durch Verseifung dieses einmal umkristallisierten Azetylkörpers mit 8%iger alkoholischer Salzsäure wurde der Farbstoff in schön kristallisierten Nadeln erhalten. Dieser hatte keinen Schmelzpunkt, sondern erhält sich beim Erhitzen bis 300° deutlich gelb und wird von da an allmählich dunkelgelb und ist schließlich bei 334° ein schwarzbraun zersetztes Produkt. Er ist im Hochvakuum nicht sublimierbar. Auch nach weiterem Umkristallisieren zeigt der Farbstoff beim Erhitzen das gleiche Verhalten. Dieser ist hellgelb gefärbt. Methoxyl- und Oxymethylengruppen waren nicht nachweisbar; außer C, H und O sind keine anderen Elemente am Aufbau des Farbstoffmoleküls beteiligt. Die Verbrennungen ergaben Werte von C = 59·27% und H = 3·48%. Der Akazienfarbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Lauge und Säure; schwer löslich in Äther, Chloroform und heißem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser, Petroläther und Benzol. Mit Eisenchlorid gibt er eine Violett färbung. Die Färbung mit Lauge ist intensiv bläulich-rot und auch in starker Verdünnung bläulich-rot, wie oben schon bemerkt wurde.

Der abnorm hohe Sauerstoffgehalt von 7 Atomen ließ zunächst den Verdacht auftreten, es könnte im Farbstoff Kristall-

wasser vorhanden sein, doch zeigten daraufhin angelegte Versuche, daß im Hochvakuum von 0·01 mm und bei einer Temperatur von 100°, die schließlich bis 130° gesteigert wurde, keine Gewichtsabnahme eintrat. Darüber hinaus durfte die Temperatur nicht gesteigert werden, da allmählich eine Farbveränderung am Material zu beobachten war, die auf eine Zersetzung schließen ließ. Daß ein Kristallwassergehalt unwahrscheinlich ist, geht auch daraus hervor, da die 10 H im Ring gebunden sein müßten, denn es wäre schwer eine Formulierung von C<sub>15</sub> und O<sub>6</sub> mit nur 8 H durchzuführen.

Um die Funktion der Sauerstoffatome zu ermitteln, wurde zunächst der reine Farbstoff durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat in das gut kristallisierte Azetylprodukt übergeführt. Dies zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 216°, der auch nach weiterem Umkristallisieren konstant blieb. Die Analyse des Azetylfarbstoffes ergab Werte von C = 58·32% und H = 4·12% und CH<sub>3</sub>CO = 41·78%. Dieses Azetylprodukt hatte für uns mehrfaches Interesse:

1. Die Möglichkeit, auf einfachem Wege vom rohen Farbstoff zum kristallisierten Aglukon zu gelangen.

2. Es zeigte sich schon bei der Bereitung des Azetylproduktes aus dem rohen Farbstoff, daß dieser Farbstoff, nicht wie dies häufig bei Pflanzenfarbstoffen vorkommt, ein Gemenge von mehreren Farbstoffen vorstellt, denn die Mutterlaugen hatten den gleichen Schmelzpunkt oder ganz naheliegende Schmelzpunkte wie die ersten Kristallisationen<sup>5</sup>. Die späteren Fraktionen des Azetylproduktes zeigten daher nach Umkristallisieren gleichen Schmelzpunkt wie die ersten Fraktionen.

3. Bedeutung hatte das Azetylprodukt durch die Auswertung seiner Azetylbestimmung. Diese zeigte eindeutig das Vorhandensein von fünf freien veresterbaren Hydroxygruppen an. Dadurch war gleichzeitig auch die Abwesenheit von Kristallwasser in der Bruttoformel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> des Ausgangsmaterials noch wahrscheinlicher geworden.

Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von fünf OH-Gruppen konnten wir durch Methylierungsversuche erbringen.

---

<sup>5</sup> HERZIG, Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 538, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 97, 1888, S. 538; WILLSTÄTTER, Liebigs Ann. 408, 1914; SCHMID und WASCHKAU, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 83.

Als Methylierungsmittel wurde Dimethylsulfat gewählt. Die Analysen ergaben 41·90% Methoxyl. Somit war ein weiterer Beweis für fünf verätherbare OH-Gruppen erbracht.

Durch die Azetylierung und Methylierung war nun die Funktion von fünf Sauerstoffatomen festgelegt. Eine Zinkstaubdestillation ergab, daß kein Anthrachinonfarbstoff vorzuliegen scheint. Die gelbe Nuance in saurer, die rote in alkalischer Lösung zeigt, daß der Farbstoff kein Anthozyan ist. Da ferner die übrigen zwei bis jetzt noch nicht definierten Sauerstoffatome keine Ketonreaktion erkennen ließen, so war die Vermutung nicht unbegründet, es könnte im Akazienfarbstoff ein Flavonderivat vorliegen.

Da im Ausgangsmaterial keine Methoxylgruppen nachzuweisen waren, so war es sehr verlockend, das vollständig methylierte Produkt einem alkalischen Abbau zu unterwerfen, da ja der Abbau eines vollständig methylierten Produktes sicher mit besserer Ausbeute durchzuführen wäre als am freien Ausgangsmaterial. Wir entschlossen uns daher, auf Grund unserer bisherigen Analysenbefunde den auf dem Gebiet der Flavone und Anthozyane von WILLSTÄTTER so vollkommen ausgebildeten Kaliabbau auf diesen Farbstoff zu übertragen. Der verlustreiche Weg bei der Darstellung des Methylproduktes bestimmte uns aber, den alkalischen Abbau nicht am verätherten Farbstoff, sondern am Ausgangsmaterial vorzunehmen.

Nach den zur Ermittlung der Analysendaten und Darstellung von Methyl- und Azetylkörper abgeschlossenen Versuchen verblieb zum Abbau zwecks Konstitutionsermittlung eine Gesamtfarbstoffmenge von 3·2 g. Bevor die Schmelze mit der Hauptmenge ausgeführt wurde, studierten wir mit Mengen von je 0·02 g die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Konzentration und Dauer der Schmelze. Es war zwar nicht möglich, aus diesen Vorversuchen identifizierbare Körper zu isolieren. Doch konnte das eine mit Sicherheit festgestellt werden, daß kristallisierbare Körper nach der Schmelze zu fassen waren. Außerdem konnte man aus den Vorversuchen entnehmen, daß sich eine Säure gebildet hatte. Die Säureausbeute war günstiger bei einer Laugenkonzentration von 73%; die Dauer des Kochens im Wasserstoffstrom war 3 Minuten. Hingegen war es für die Bildung des phenolischen Körpers günstiger, eine Konzentration von zuerst 30% und dann 50% zu

verwenden, die Dauer des Kochens war insgesamt 50 Minuten. Nach orientierenden Vorversuchen führten wir drei Schmelzen mit je 0.5 g durch, weil es sich zeigte, daß bei größeren Einwaagen eine mangelhaftere Ausbeute an Schmelzprodukt zu erzielen war. Sie ergaben in einer Ausbeute von 0.12 g einen schön kristallisierten Körper, der nach Vakuumsublimation bei 110° bis 120° einen scharfen Schmelzpunkt von 198° zeigte, der sich auch nach weiterem Umkristallisieren aus Benzol nicht mehr änderte. Die Verbrennungswerte ließen auf eine Bruttoformel von  $C_7H_6O_4$  eindeutig schließen. Die Verbindung hatte deutlich sauren Charakter, da sie aus der Ätherlösung durch Bikarbonat leicht auszuschütteln war. Mit verdünnter wässriger Eisenchloridlösung war deutlich hellrote Färbung festzustellen. Analysen, Eisenchloridreaktion und Schmelzpunkt wiesen mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Dioxybenzoesäure hin. Wir bereiteten zu Vergleichszwecken eine  $\beta$ -Resorzylsäure aus Resorzin und Ammonkarbonat nach Vorschrift von SENHOFER und BRUNNER, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, 1879, II. Abt., 80, S. 504. Auch die synthetische Säure, die wir durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Benzol reinigten, gab den gleichen Schmelzpunkt wie unsere Abbausäure und zeigte auch im Mischschmelzpunkt keine Depression. Wir dürfen somit nach dem Schmelzpunkt, dem Mischschmelzpunkt und der Eisenchloridreaktion sicher die Behauptung aufstellen, daß die aus der Schmelze hervorgegangene Säure  $\beta$ -Resorzylsäure ist. Außer dieser zwischen 110° und 120° sublimierenden Fraktion, welche in der Hauptsache  $\beta$ -Resorzylsäure war, war auch schon zwischen 70° und 80° eine Fraktion sublimiert.

Im folgenden versuchten wir, durch schonenderen alkalischen Abbau eine möglichst günstige Phenolausbeute zu erzielen. Er wurde in drei Chargen mit je 0.5 g Farbstoff auf folgende Art durchgeführt: 0.5 g wurden in 30%iger wässriger Lauge gelöst und 30 Minuten auf 180° im Wasserstoffstrom erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Laugenkonzentration auf 50% erhöht und noch weitere 20 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten. Nach Ansäuern wurde das Reaktionsprodukt mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Abtrennung der phenolischen Anteile von der Säure wurde durch Ausschütteln mit Natriumbikarbonat durchgeführt. Noch bessere Phenolausbeute erzielten wir nach dem Trennungsverfahren der fraktionierten Sublimation. Die durch Ausschütteln mit Natriumbikarbonat erhaltene

Säure und die zwischen 110° und 120° übergehende Fraktion wurden vereinigt und auf die  $\beta$ -Resorzylsäure aufgearbeitet. Außer dieser bei 110—120° übergehenden Säurefraktion waren noch drei andere zu beobachten. Die niedrigste zwischen 70° und 80°, eine weitere zwischen 130° und 140° und schließlich eine zwischen 180° und 200°. Die beiden letzteren waren nur in so geringer Menge vorhanden, daß mit ihnen keine weitere Untersuchung möglich war. Die Hauptphenolmenge, die zwischen 70° und 80° übergegangen war, wog nach einmaligem Sublimieren 0.2 g. Sie zeigte den Schmelzpunkt von 104°. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 111°. Die Verbrennung ergab Werte, die auf eine Formel von  $C_6H_6O_2$ , also auf ein Dioxybenzol, schließen ließen. Unser Phenol war aber mit keinem der drei möglichen Dioxybenzole identisch. Durch Wiederholung der Sublimation und durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther, Alkohol-Wasser konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß das zuerst erhaltene Produkt nicht einheitlich war. Als sehr bemerkenswert sei hervorgehoben, daß der Schmelzpunkt von 111° durch das Umkristallisieren und Sublimieren völlig unbeeinflusst blieb, während die Verbrennungswerte wechselnde waren, je nach der Zahl der vorher mit der Substanz vorgenommenen Umkristallisationen. Die Verbrennungswerte waren nach fünfzehnmal Umkristallisieren von C = 63.23%, H = 5.67%, ursprünglich, auf C = 68.85%, H = 7.47% gestiegen. Das vorrätige Material war dadurch schließlich so weit zusammengeschrumpft, daß die zur Identifizierung des Phenols notwendigen weiteren Operationen nicht mehr damit vorgenommen werden konnten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Farbstoff des Holzes der *Robinia pseudacacia*, für dessen Darstellung ein Weg ausgearbeitet wurde, ein Glykosid ist, dessen Farbstoffkomponente die Bruttoformel  $C_{15}H_{10}O_7$  zukommt. Der Farbstoff  $C_{15}H_{10}O_7$  ist frei von Kristallwasser. Die Funktion von 5 Sauerstoffatomen konnte durch die Darstellung eines Pentaazetyl- und Pentamethylproduktes als eine phenolische erkannt werden. Durch den Abbau dieses Farbstoffes konnte der Beweis erbracht werden, daß der Rest der  $\beta$ -Resorzylsäure am Aufbau dieses Körpers beteiligt ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Akazienholzfarbstoff ein Flavonkörper, dessen eine Molekülhälfte durch den Rest der  $\beta$ -Resorzylsäure aufgebaut ist.

**Beschreibung der Versuche.**

## Isolierung des Ausgangsmaterials.

Es gelangten 8 *kg* Akazienholz in Form von Scheiten zur Verwendung. Diese wurden auf der Drehbank zu möglichst kleinen Spänen zerfasert und dann in einer Mühle zu feinem Holzmehl vermahlen. Dieses Holzmehl wurde mit 40 *l* Alkohol im Extraktionsapparat durch eine Woche hindurch bei täglich viermaligem Alkoholwechsel extrahiert. Das Holz war über Nacht natürlich immer von Alkohol überdeckt. Nach einer Woche war der vom Holzmehl abfließende Alkohol farblos geblieben. Auch zeigte dieser abfließende Alkohol nicht mehr die Farbreaktion mit Lauge. Der alkoholische Extrakt wurde am Wasserbad auf 7 *l* eingeeengt und dann filtriert. Diese 7 *l* alkoholischer Lösung wurden im Vakuum am Wasserbad bei zirka 60° weiter eingeeengt, wobei der Farbstoff mit abnehmendem Lösungsmittel allmählich ausfiel. Hierauf wurde wieder filtriert und die Mutterlaugen mit Wasser wieder auf 7 *l* aufgefüllt. Durch Wasserzusatz wurde neuerlich Farbstoff ausgefällt. Von diesem wurde wieder abfiltriert und das Filtrat davon am Wasserbad im Vakuum weiter eingeeengt, bis der Alkohol völlig entfernt war. Durch das Abdestillieren des Alkohols konnte neuerlich Farbstoff ausfallen. Dieser wurde wieder durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt. Die farbstoffhaltigen Niederschläge wurden nun vereinigt. Sie wogen nach Trocknen im Vakuum 55 *g*.

Diese 55 *g* wurden in warmem Alkohol eben gelöst und in der Wärme mit Wasser wieder ausgefällt. Unter Erwärmen am Wasserbad bis 60° wurde mittels der Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet, wodurch der Alkohol abgesaugt wurde und der Farbstoff in günstig filtrierbarer Form zur Abscheidung gelangte. Dieses Lösen in Alkohol und Ausfällen in Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Die Niederschläge wurden miteinander vereinigt. Auf diese Weise war der anfangs ganz dunkelbraun gewesene Farbstoff allmählich gelbbraun geworden. Diese Farbstoffpartien wurden nun im Vakuum sehr gut getrocknet. Ihre Menge betrug nunmehr noch 42 *g*. Dieser rohe Farbstoff war leicht löslich in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Chloroform; schwerer löslich in Wasser und Äther.

### Aufarbeitung der festen Rohfarbstoffpartien.

Diese 42 g wurden nun im Soxhletextraktionsapparat mit trockenem alkoholfreiem Äther durch 6 Wochen hindurch behandelt. Da das in der Soxhlethülse vorhandene Material allmählich zusammenbackte, so wurde es von Zeit zu Zeit herausgenommen und immer wieder zerrieben. Die ersten grün gefärbten Extrakte mußten verworfen werden. Da, worauf im theoretischen Teil schon hingewiesen wurde, sich der hochwertige Farbstoff leicht in ein schön kristallisiertes Azetylprodukt umwandeln ließ, so führten wir immer mit ganz geringen Mengen des Ätherextraktes von Zeit zu Zeit Azetylierungsversuche aus. Gesammelt wurden also erst jene Ätherextrakte, bei denen die Azetylierung zum gut kristallisierten Azetylprodukt geführt hatte. Ebenso wurde die Ätherbehandlung des Farbstoffes in dem Augenblick unterbrochen, wo sich zeigte, daß das mit Äther ausgezogene Material sich nicht mehr azetylieren ließ. Dies war nach sechs-wöchiger Behandlung erreicht.

Daneben sei noch bemerkt, daß auch die ersten nicht azetylierbar gewesenen Extrakte nach ihrer Isolierung nochmals einer Ätherextraktion ausgesetzt wurden. Denn die Färbung mit Lauge ließ noch nennenswerte Farbstoffmengen vermuten. Doch auch die zweite und dritte Ätherbehandlung war nicht imstande, den Farbstoff von seinen Begleitstoffen zu trennen. Die Ausbeute betrug schließlich 9.05 g.

### Aufarbeitung der in Wasser gelösten Farbstoffpartien.

Ebenso wurden auch die wässerigen Mutterlaugen einer erschöpfenden Ätherextraktion unterworfen. Dies konnte wegen der immerhin beträchtlichen Löslichkeit des rohen Farbstoffes in Wasser nicht unterbleiben. Zu diesem Zwecke wurden die 7 l Mutterlauge des ausgefällten Rohfarbstoffes im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten von je 2 l so lange ausgeäthert, bis der abtropfende Äther mit Lauge keine Färbung mehr gab. Dieser Extrakt zeigte wohl die Rotfärbung mit Lauge; die Extrakte führten aber zu keinem kristallisierten Azetylprodukt. Sie wurden daher im Trockenzustand einer gleichen Ätherbehandlung unterworfen, wie dies beim festen Rohfarbstoff, siehe oben, beschrieben wurde. Die schließliche Ausbeute aus den 7 l Mutterlaugen betrug 0.7 g Farbstoff. Die Gesamtausbeute an Farbstoff betrug 9.75 g.

An diesem wurden nun Kristallisations- und Löslichkeitsversuche unternommen, die zu folgendem Ergebnis führten: Der Farbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Azeton, Essigester und Eisessig; weniger löslich in Chloroform und heißem Wasser; schwerer löslich in Äther und Wasser; unlöslich in Petroläther und Benzol.

Das zur ersten Analyse verwendete Material wurde vorher in heißem Alkohol gelöst und in der Hitze mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Das Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

3·995 mg Substanz gaben 8·091 mg CO<sub>2</sub>, 1·828 mg H<sub>2</sub>O.  
Gef.: C 55·24, H 5·12%.

Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, sondern nur eine Zersetzung des Farbstoffes zwischen 270 und 280°. Im folgenden wurde das schon dreimal umgefällte Produkt noch weitere viermal aus Alkohol mit Wasser umgefällt. Kristallisation war aber auch dadurch noch nicht zu erreichen. Die Analyse ergab:

4·280 mg Substanz gaben 8·660 mg CO<sub>2</sub>, 1·800 mg H<sub>2</sub>O.  
Gef.: C 55·19, H 4·71%.

### Hydrolyse.

Von diesem nun mehrfach aus Alkohol und Wasser umgefällten Produkt wurde nun 0·1 g in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit Salzsäure so weit versetzt, daß eine 8%ige Salzsäurekonzentration herrschte. Diese Lösung wurde 6 Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung im Sieden erhalten. Der Alkohol wurde im Vakuum entfernt und Wasser bis zum Ausfallen zugesetzt. Das im Wasser unlösliche Aglykon war auch jetzt nicht kristallisiert zu erhalten. Im Filtrat war deutlich mit FEHLINGSCHEM Lösung Zucker nachzuweisen. Auch beim Aglykon konnte kein Schmelzpunkt, sondern nur eine Zersetzung zwischen 324 und 334° festgestellt werden.

### Reinigung des Farbstoffes über das Azetylprodukt.

Durch Kristallisationsversuche war unser Farbstoffvorrat nun auf 9·11 g herabgesunken. Diese wurden nun in Chargen von je 0·5 g der Azetylierung und Hydrolyse nach folgendem

Verfahren unterworfen:  $\frac{1}{2}$  g dieser Substanz wurde mit 30  $cm^3$  Essigsäureanhydrid versetzt, in der Wärme gelöst und am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Essigsäureanhydrid abdestilliert, bis die Lösung ungefähr auf ein Fünftel eingengt war. Nach dem Erkalten wurde sie mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt; nach 5—10 Minuten fiel das gebildete Azetylprodukt in weißen glänzenden Nadeln aus. Zur möglichst quantitativen Ausfällung ist es vorteilhaft, die alkoholische Lösung bei zirka 0° zu halten. Nach 12stündigem Stehen wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses gereinigten Produktes lag bei 216°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch nach weiterem mehrfachem Umkristallisieren konstant.

Zur Rückgewinnung des freien Farbstoffes wurden 0.5 g des obigen Azetylfarbstoffes in 100  $cm^3$  8%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Mit fortschreitender Verseifung färbte sich die ursprünglich farblose Lösung allmählich gelb. Hierauf wurde der Alkohol der dunkelgelben Lösung im Vakuum abdestilliert. Das Flüssigkeitsvolumen wurde nach Maßgabe des abdestillierten Alkohols durch Wasserzusatz konstant erhalten. Durch Wasserzusatz fiel der Farbstoff kristallisiert und in gut filtrierbarer Form aus. Der in Wasser unlösliche Farbstoff wurde abfiltriert und mit Wasser aufgeschlämmt, um ihn vollkommen von der Säure zu befreien. Dabei wurde er in schönen Kristallen von intensiv gelber Farbe erhalten. Die endgültige Ausbeute an Farbstoff nach Verseifung des Azetylproduktes war nahezu theoretisch.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid und Eisessig und Azeton, schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther. In wässriger Lauge ist er spielend leicht löslich unter gleichzeitiger intensiver Rotfärbung der alkalischen Lösung, die bei starkem Verdünnen in eine Bläulichrotfärbung übergeht. Die alkalischen Lösungen sind aber nicht unbegrenzt haltbar, sondern verändern sich nach tagelangem Stehen an der Luft. Die rote Lösung wurde nach Säurezusatz so gelb, wie die Eigenfarbe des Farbstoffes in festem Zustand ist. Zersetzung ist nach raschem Erhitzen zwischen 324 und 334° zu beobachten. Bei 324° wurde der intensiv gelbe Farbstoff plötzlich ganz dunkel und schließlich braun, bei 334° ist er schwarzbraun

und vollkommen zersetzt. Dieses Zersetzungsintervall ist auch nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Alkohol immer in gleicher Weise zu beobachten.

Das zur Analyse verwendete Material wurde über Chlorcalcium und schließlich über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Versuche, im Hochvakuum sublimierten Farbstoff zur Analyse zu verwenden, konnten nicht durchgeführt werden, da der Farbstoff weder im gewöhnlichen noch im Hochvakuum sublimierbar war.

Analyse des über das Azetylprodukt gereinigten und umkristallisierten Farbstoffes:

4·305 mg Substanz gaben 9·323 mg CO<sub>2</sub>, 1·408 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>: C 59·58, H 3·34%.

Gef.: C 59·07, H 3·66%.

Analyse des durch weiteres zweimaliges Umkristallisieren gereinigten Farbstoffes:

4·020 mg Substanz gaben 8·772 mg CO<sub>2</sub>, 1·232 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 59·51, H 3·43%.

3·681 mg Substanz gaben 8·000 mg CO<sub>2</sub>, 1·145 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 59·27, H 3·48%.

#### Kristallwasserbestimmung.

0·5681 g Substanz wurden im Hochvakuum bei 0·02 mm und einer Temperatur von 100° behandelt, nach der Wägung zeigte sich der Farbstoff unverändert wie vor der Vakuumbehandlung. Bei Temperatursteigerung bis über 130° nimmt der Farbstoff bei langem Erhitzen dunklere schmutziggelbe Farbe an.

#### Darstellung des Azetylproduktes.

Die Azetylierung wurde mit reinem Farbstoff, wie bei der Isolierung des Ausgangsmaterials beschrieben, durchgeführt. Wir können daher bei der Beschreibung dieses Versuches auf Seite 317 verweisen. Es wurde der gleiche Körper wie dort vom Schmelzpunkt 216° erhalten. In heißem Alkohol ist er leicht löslich (0·5 g in 150 cm<sup>3</sup>); sehr schwer in kaltem, so daß er auch aus Alkohol leicht umzukristallisieren war.

4·407 mg Substanz gaben 9·424 mg CO<sub>2</sub>, 1·625 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>: C 58·59, H 3·94.

Gef.: C 58·32, H 4·12%.

5·860 mg Substanz verbrauchen 5·69 cm<sup>3</sup> n/100 NaH.

Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>: COCH<sub>3</sub> 42·01%.

Gef.: COCH<sub>3</sub> 41·78%.

5·220 mg Substanz verbrauchen 5·01 cm<sup>3</sup> n/100 NaH.

Gef.: COCH<sub>3</sub> 41·29%.

### Darstellung des Methylnfarbstoffes.

Die Methylierung des Farbstoffes wurde mit Dimethylsulfat durchgeführt. 1 g Farbstoff wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und bei Siedehitze mit 2 g Dimethylsulfat und 2 g Natronlauge versetzt und am Wasserbad am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht. Dann wurde erkalten gelassen und die Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Nach einiger Zeit zeigte sich ein kristalliner Niederschlag, der nach 12 Stunden abfiltriert wurde. Nach Umkristallisieren aus Alkohol hatte er einen Schmelzpunkt von 138°, der nach nochmaligem Umkristallisieren auf 148—149° zu bringen war, wo er dann nach weiterem Umkristallisieren konstant blieb. Der Methylnfarbstoff ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Azeton. Ausbeute 0·15 g.

3·148 mg Substanz gaben 9·985 mg AgJ.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>: OCH<sub>3</sub> 41·67%.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 41·90%.

3·890 mg Substanz ergaben 12·227 mg AgJ.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 41·53%.

4·843 mg Substanz gaben 11·412 mg CO<sub>2</sub>, 2·365 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>: C 64·48, H 5·42%.

Gef.: C 64·26, H 5·46%.

### Alkalischer Abbau.

Kalischmelze: 0·5 g Farbstoff, der über das Azetylprodukt gereinigt worden war, wurde in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 220° erhitzt und durch 3 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei zirka 200° tritt lebhaftes Aufschäumen der Masse ein. Die Schmelze wurde rasch abgekühlt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde nun mit je 10 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung im Scheidetrichter siebenmal ausgezogen. Dieser Bi-

karbonatauszug wurde nun mit 10%iger Salzsäure angesäuert und mit Äther wieder extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers wurde ein leicht gelb gefärbter Körper gewonnen. Dieses schön kristallisierte Produkt wurde nun bei 110—120° im Vakuum sublimiert und einmal aus Alkohol umkristallisiert, worauf es reinweiße Kristalle zeigte. Sein Schmelzpunkt lag bei 124°. Die Ausbeute betrug 0·12 g. Nachdem dieses Produkt wechselweise sublimiert und aus Benzol umkristallisiert und diese Operation viermal wiederholt worden war, erhielten wir einen Körper, der nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten scharfen Schmelzpunkt von 198° zeigte. Das Produkt zeigte saure Reaktion. Die Verbrennung ergab Werte von:

4·788 mg Substanz gaben 9·545 mg CO<sub>2</sub>, 1·707 mg H<sub>2</sub>O,

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: C 54·51%, H 3·93%,

Gef.: C 54·37, H 3·99%,

die auf eine Dioxybenzoesäure schließen ließen. Da der Körper mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, die auch der  $\beta$ -Resorzylsäure zukommt, ergab, stellten wir zur genauen Identifizierung der Säure nach der Arbeit von SENHOFER und BRUNNER, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abt., 80, 1879, S. 504, eine synthetische  $\beta$ -Resorzylsäure aus Ammoniumkarbonat und Resorzin dar. Ein Mischschmelzpunkt der Abbausäure mit der synthetisch dargestellten  $\beta$ -Resorzylsäure ergab keine Depression.

Außer der  $\beta$ -Resorzylsäure erhielten wir aus dem Ätherauszug, der bei der Behandlung mit Bikarbonat im Scheidetrichter zurückblieb, ein phenolisches Produkt, das bei 70—80° im Vakuum sublimiert wurde. Dieser phenolische Anteil wurde gemeinsam mit der phenolischen Komponente der schonenden Schmelze aufgearbeitet.

Alkalischer Abbau unter milden Bedingungen: 0·5 g völlig reiner Farbstoff wurden in 30 cm<sup>3</sup> 30%iger Lauge  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserstoffstrom am Drahtnetz bei einer Temperatur von 180° gehalten. Nach dieser Zeit wurde die Laugenkonzentration auf 50% erhöht und noch weitere 20 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Hierauf wurde rasch abgekühlt und die Schmelze mit Salzsäure angesäuert. Nun wurde die angesäuerte Lösung mit Äther erschöpfend extrahiert. Dieser Ätherextrakt wurde nun zur Entfernung der Säurekomponente mit Bikarbonat behandelt; der zurückbleibende Äther wurde abdestilliert und hinterließ einen weißen kristallinen Rückstand. Der Rückstand wurde nun im Vakuum zwischen 70 und 80° sublimiert.

Bei einem zweiten Abbau wurden Säure und phenolische Komponenten nur durch fraktionierte Sublimation getrennt. Der Schmelzpunkt des zwischen  $70^{\circ}$  und  $80^{\circ}$  im Vakuum einmal sublimierten Körpers lag bei  $104^{\circ}$ . Die Ausbeute in diesem Stadium betrug  $0.21\text{ g}$ . Diese  $0.21\text{ g}$  wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf der Schmelzpunkt auf  $111^{\circ}$  stieg und konstant blieb. Die Verbrennung ergab Werte von  $C = 63.23\%$  und  $H = 5.67\%$ .

$4.075\text{ mg}$  Substanz gaben  $9.448\text{ mg CO}_2$ ,  $2.065\text{ mg H}_2\text{O}$ .

Nach einer weiteren Umkristallisation aus Benzol zeigte der Schmelzpunkt keine Änderung, aber die Verbrennung ergab ganz veränderte Werte.  $C = 65.52\%$  und  $H = 5.99\%$ .

$4.275\text{ mg}$  Substanz gaben  $10.270\text{ mg CO}_2$ ,  $2.288\text{ mg H}_2\text{O}$ .

Das Material wurde daraufhin noch zirka 10 Umkristallisationen aus Benzol und 3 Sublimationen unterworfen; auch daraufhin war der Schmelzpunkt nicht über  $111^{\circ}$  zu bringen. Die Verbrennungswerte jedoch stiegen auf  $C = 68.85\%$  und  $H = 7.47\%$ .

$3.660\text{ mg}$  Substanz ergaben  $9.240\text{ mg CO}_2$ ,  $2.445\text{ mg HO}$ .

---