

α -Semicarbazon des $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxo-pentans.

Die Einwirkung des Reagenses auf das gesättigte 1.5-Diketon verlief ebenso träge wie bei dem vorstehenden Versuch. Aus 1 g der Knoevenagelschen Verbindung wurden nach Wochen 0.5–0.6 g Monosemicarbazon vom Schmp. 238–239° erhalten.

0.1007 g Subst.: 8.1 ccm N^o (14°, 740 mm).

C₃₀H₂₇O₂N₃. Ber. N 9.12. Gef. N 9.32.

**229. H. Wichelhaus: Über die Bestandteile des Holzes.
welche Färbungen hervorrufen.**

[3. Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1919.)

Unter Mitwirkung von Dr. M. Lange wurden noch im Sinne der zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ Fällungen aus der Holzdestillation hergestellt und zwar mit Phloroglucin und Salzsäure. Der entstehende rote Niederschlag wird weder von Alkohol noch von Chloroform, Benzol, Essigäther, Aceton und Äther vollständig gelöst. Er geht aber allmählich in einen gelben Körper über, ganz entsprechend der Veränderung der Farbe, welche auf Holz und auf mit Holzschliff hergestelltem Papier zu beobachten ist. Diese Veränderung beruht nicht auf Einwirkung des Lichtes, sondern darauf, daß Salzsäure, die zunächst gebunden wird, allmählich wieder abgeht. Durch Waschen mit Wasser entfernt man sie bald. Da die zurückbleibende gelbe Verbindung zwar durch Salzsäure wieder rot wurde, aber nicht einheitlich erschien, wurde sie weiter mit Alkohol im Soxhlet-Apparat ausgekocht und mit Ameisensäure auf dem Wasserbade behandelt. So kam eine Trennung zustande, welche einen in heißem Wasser löslichen und einen unlöslichen Körper lieferte.

Die damit ausgeführten Analysen gaben aber keinen bestimmten Aufschluß. Zur Kenntnis dieses Niederschlags hat Karl G. Schwalbe inzwischen Folgendes bemerkt²⁾: »Erforderlich ist, um sich vor Täuschungen zu hüten, Verwendung von frisch bereiteten Lösungen. Man sollte deshalb nur das Phloroglucin in Alkohol gelöst für sich allein aufheben und erst kurz vor der Reaktion den Zusatz von starker Salzsäure machen. Eine Konzentration von 1 g Phloroglucin in 50 ccm Alkohol und Zusatz von 25 ccm konz. Salzsäure auf diese Menge hat sich als zweckmäßig erwiesen; die Färbungen erreichen nach etwa ¼ Stunde ihre größte Tiefe.«

¹⁾ B 50, 1683 [1917].

²⁾ Z. Ang. 1918, 54.

In der Tat wirkt die Salzsäure bei längerem Stehen der Mischung so ein, daß sich Phloroglucid bildet.

Die Analyse der krystallinischen Ausscheidung ergab 54.26 % C und 5.04 % H, Zahlen, welche zwischen den für Phloroglucid mit und ohne Krystallwasser berechneten in der Mitte liegen. Da die Eigenschaften mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmten, ist anzunehmen, daß ein halb entwässertes Produkt analysiert wurde.

Unter diesen Umständen mußte von neuem versucht werden, die wirksamen Stoffe als solche zu trennen und zu gewinnen. Sie wurden daher mit Äther in geeigneten Apparaten den Holzdestillaten entzogen und einer ersten Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem zunächst starke Verkohlung eingetreten war, destillierte bei 17 mm Druck zwischen 138—140° ein gelbliches Öl, welches bei der Analyse 49.93 % C und 5.9 % H ergab. Da dieses bei längerem Stehen verharzte, wurde die Destillation im Hoch-Vakuum vorgenommen und ergab sich bei 90—97° und 0.12 mm Druck ein hellgelbes Destillat mit saurer Reaktion. Bei Titration mit $\frac{1}{4}$ -n. Natronlauge wurden 12—12.4 ccm auf 0.7703 g Substanz verbraucht. Dies geschah ohne Indicator, da die Substanz selbst braun wird, wenn auch unscharf.

Der Wasserkühlung entzog sich ein geringes leichtflüchtiges Destillat, welches sich in der mit flüssiger Luft umgebenen Vorlage verdichtete. Es gab Silberspiegel und war stark sauer. So kommt man zu der Annahme, daß es Ameisensäure ist, die sich allmählich abspaltet.

Die Destillation im Hoch-Vakuum wurde dann von neuem mit dem von J. Houben beschriebenen¹⁾ Apparat vorgenommen und zwar mit Gewinnung von 2 Fraktionen unter folgenden Bedingungen:

Ölbad	Sdp.	Druck	Fraktion
140°	88°	0.4 mm	1 } bei Kühlung
150°	95—105°	0.4 »	2 } mit Wasser

In der mit flüssiger Luft gekühlten, letzten Vorlage verdichtete sich wieder eine stark saure Flüssigkeit, welche Silberspiegel gab.

Die Analysen ergaben:

für Fraktion 1: C 53.71, H 6.2.
 » 53.76, » 6.16.
 » 2: » 51.24, » 5.85.
 » 51.2, » 5.9.

Fraktion 2 wurde mit $\frac{1}{4}$ -n. Natronlauge titriert; 0.5866 g Substanz verbrauchten 13.7 ccm ohne Indicator mit deutlichem Umschlag von Gelb in Braun.

¹⁾ B. 52, 1460 [1919].

Zunächst wird hierdurch bestätigt, daß die Destillate nicht einheitlich sind, aber weiter klargestellt, daß es sich um zwei ähnliche Stoffe handelt. Es fragt sich also, welcher von diesen dem aus Glykose erhaltenen Destillat entspricht. Das letztere, in der zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ erwähnte Produkt wurde nun so gereinigt, wie hier beschrieben und im Vakuum bei 17 mm Druck destilliert. Die Analyse des so erhaltenen Öls ergab: 51.5% C und 5.43% H, also Zahlen, welche denjenigen der Fraktion 2 aus Holz ganz nahe kommen. Alle weisen auf eine Brutto-Formel $C_8H_{11}O_5$ hin, welche 51.33% C und 5.88% H verlangt.

Was die chemische Natur der Fraktionen betrifft, so wurde noch festgestellt, daß der beide enthaltende Äther-Auszug sowohl Brom-, wie Permanganat-Lösung entfärbt.

Soweit erfreute ich mich der Mitarbeit von J. Houben. Da nun für Fraktion 1 keine Formel mit 8 C zu berechnen war, lag es nahe, die Formel zu verdoppeln und ergab es sich, daß $C_{16}H_{22}O_8$, welche 53.63% C und 6.14% H verlangt, ebenso gut zu den Zahlen dieser Fraktion paßt, wie $C_{16}H_{22}O_{10}$ zu den Ergebnissen der Analyse der Fraktion 2. Diese neuen Formeln stehen in einfachen Verhältnissen zu Formeln von Farbstoffen, welche in selteneren Holzarten unter anderen klimatischen Bedingungen entstehen. Sie unterscheiden sich um je $4H_2O$ von den Formeln des Brasilins ($C_{16}H_{14}O_8$) und Hämatoxylin ($C_{16}H_{14}O_6$). Ob daran wirkliche Beziehungen anzuknüpfen sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Vorläufig kann ich nur mitteilen, daß die rohen Holzdestillate durch starke Salzsäure in rotbraun gefärbte Verbindungen übergeführt werden, die sich allmählich verändern. Da die Beschaffung genügend reiner Destillate viel Zeit und sorgsame Arbeit erfordern, wird auch versucht, ob Buchenholz dafür besser geeignet ist, als das bisher benutzte Nadelholz.

¹⁾ B. 50, 1685 [1917].