

2-maligem Umlösen aus Benzin schmolzen die Krystalle bei  $69^{\circ}$ . Sdp.<sub>15</sub> 220 bis  $222^{\circ}$ .

0.1419 g Subst.: 0.4840 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 93.02, H 6.97.

Die Oxydation des Naphthalin-Styrols (fest) mit Chromsäure ergab in geringer Menge einen Körper, der nach dem Umlösen aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierte, die bei  $81^{\circ}$  schmolzen. Er konnte als  $\beta$ -Benzoylnaphthalin identifiziert werden.

Letzteres wurde ferner dargestellt durch Kondensation von Naphthalin und Benzoylchlorid mittels Aluminiumchlorids<sup>3)</sup> und Trennung der beiden Isomeren über die Pikrinsäure-Verbindung<sup>4)</sup>. Nach dem Abspalten des Pikrinsäure-Restes durch Kochen mit Natronlauge und nochmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz die  $\beta$ -Verbindung bei  $82^{\circ}$ . Die Mischprobe mit dem aus Naphthalin-Styrol gewonnenen Benzoylnaphthalin ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die öligen Anteile, die auch nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur nicht krystallisierten, dürften ein Gemisch von viel  $\alpha$ - und wenig  $\beta$ -Naphthalin-Styrol darstellen. Das Öl siedet bei  $221-224^{\circ}$  (15 mm). Eine weitere Untersuchung bzw. Reinigung des Öles wurde nicht ausgeführt; es ist aber mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß das  $\alpha$ -Naphthalin-Styrol flüssig ist.

0.1356 g Subst.: 0.4612 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.76, H 7.03.

Weiterhin wurden noch dargestellt die Additionsverbindungen des Hydrindens und Tetrahydro-naphthalins mit Styrol. Letztere ist bereits von J. v. Braun und Kirschbaum<sup>5)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Beide Additionsprodukte sind schwach gelb gefärbte Öle, die in der Kälte nicht erstarren. Das Hydrinden-Styrol siedet bei  $198-201^{\circ}$  (18 mm), das Tetralin-Styrol bei  $216-218^{\circ}$  (18 mm).

### 334. L. Schmid und F. Tadros: Die Konstitution des Farbstoffs von *Robinia pseudacacia*.

[Aus d. II. Chem. Univers.-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1932.)

Im Vorjahre berichteten L. Schmid und K. Pietsch<sup>1)</sup> über die Reindarstellung dieses Holzfärbstoffes, für den die Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> aufgestellt werden konnte. 5 OH-Gruppen sind methylierbar und acetylierbar. Als Spaltprodukt nach alkalischem Abbau war  $\beta$ -Resorcylsäure nachzuweisen. Inzwischen ist eine Mitteilung von K. Brass und H. Kranz<sup>2)</sup> erschienen, die eine ausführliche Beschreibung in Aussicht stellt. Ohne diese abwarten zu können, seien unsere inzwischen abgeschlossenen Versuche mitgeteilt. Die Reduktion Fehlingscher Lösung in der Wärme ist dem Farbstoff eigentümlich und nicht durch Zucker bedingt; ferner sei erwähnt, daß im Hochvakuum bei  $70^{\circ}$  1 Mol. Krystallwasser abgegeben wird, und daß in den Äther-

<sup>3)</sup> Roux, Ann. Chim. Phys. [6] 12, 338.

<sup>4)</sup> Rousset, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 71. <sup>5)</sup> B. 54, 609 [1921].

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 57, 305 [1931].

<sup>2)</sup> Naturwiss. 1932, 673.

Extrakten der wäßrigen Farbstoff-Mutterlauge ca. 20 g eines weißen Körpers aufzufinden mit C 54.94, 55.27, H 4.92, 4.51.

Zuerst wurde unter schonender Bedingung der alkalische Abbau des Farbstoffes wiederholt; als einzig faßbares Abbauprodukt resultierte das Resorcin. Da die Auffindung des Resorcins bezüglich der Konstitution nicht mehr aussagte, als der Nachweis der  $\beta$ -Resorcyssäure, mit anderen Worten, somit nur über die eine Molekül-Hälfte Aufschluß zu gewinnen war, so wählten wir zum weiteren Abbau den *penta*-methylierten Farbstoff, der sich mit Diazo-methan in 80-proz. Ausbeute gewinnen ließ. Er wurde mit 15-proz. alkohol. Kalilauge zersetzt; als nach Entfernung des Alkohols die wäßrige Lösung mit  $\text{CO}_2$  gesättigt wurde, schied sich ein phenolischer Anteil ab, während ein saurer Anteil als Alkalisalz in Lösung blieb. Der durch  $\text{CO}_2$  abgeschiedene Anteil gab ein Sublimationsprodukt vom Schmp.  $67^\circ$ . C- und H-, sowie  $\text{CH}_3\text{O}$ -Werte stimmten eindeutig auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  des Fisetols. Zur endgültigen Bestätigung wurde dieses Phenol aus vollständig methyliertem Fisetin durch Alkali-Abbau bereitet: Misch-Schmlzp.  $67^\circ$ . Durch diesen Befund ist nun geklärt, daß Resorcin bzw.  $\beta$ -Resorcyssäure am Aufbau des Moleküls unseres Acacia-Farbstoffes beteiligt ist, und weiter folgt daraus, daß der Farbstoff ein Flavonol sein muß. Die bicarbonat-alkalische Mutterlauge gab mit Salzsäure eine Fällung, die bei  $160^\circ$  im Hochvakuum sublimierte. Das Sublimat schmolz auch nach weiterem Umkrystallisieren aus Wasser konstant bei  $172-173^\circ$ . Die Analysen und Methoxyl-Bestimmungen ergaben Werte für eine Trimethoxy-benzoesäure: Ein Teil der Säure wurde mittels Diazo-methans in den entsprechenden Methylester verwandelt: Schmp. (nach Hochvakuum-Sublimation bei  $130^\circ$ )  $82-83^\circ$  und Misch-Schmp. sprach für das Vorliegen von Trimethyläthergallussäure. Auf Grund der nachgewiesenen Spaltprodukte Fisetol und Trimethoxy-gallussäure ist der Farbstoff nunmehr als 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavonol anzusprechen.

Schließlich wurde noch ein oxydativer Abbau mit Salpetersäure versucht. Dabei wurde die aus dem Rest der Gallussäure aufgebaute Molekülhälfte völlig zerstört und als alleiniges Oxydationsprodukt konnte nur die Styphninsäure gefaßt werden, die naturgemäß aus der vom Resorcinrest gebildeten Molekülhälfte stammt.

### Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Ausgangsmaterials: Insgesamt wurden 45 kg Stammholz von *Robinia pseudacacia* verarbeitet. Die getrocknete Rohfällung<sup>1)</sup> wurde mit Petroläther von Fetten befreit. Ausbeute 40 g.

4.515 mg Sbst. (luft-getrockn.): 9.334 mg  $\text{CO}_2$ , 1.735 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 56.25, H 3.75. Gef. C 56.38, H 4.30.

7.027 mg Sbst. (Hochvakuum-trocken): 15.385 mg  $\text{CO}_2$ , 1.972 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7$ . Ber. C 59.60, H 3.31. Gef. C 59.71, H 3.14.

Aus den wäßrigen Mutterlauen wurden im Äther-Extrakt neben wenig Farbstoff etwa 20 g einer weißen Verbindung erhalten, deren Analyse ergab:

4.232 mg, 4.564 mg Sbst.: 8.525, 9.250 mg  $\text{CO}_2$ , 1.860, 1.840 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. C 54.94, 55.27, H 4.92, 4.51.

Methylierung: 4 g Farbstoff wurden mit reinem Methylalkohol befeuchtet und mit ätherischer Diazo-methan-Lösung bis zum Aufhören

der Stickstoff-Entwicklung versetzt. Der Farbstoff ging bald in Lösung; nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Brei von Krystallen, die nach 3-maligem Umlösen aus Methanol bei 149° schmolzen. Ausbeute 3.5 g.

3.687 mg Sbst.: 11.520 mg AgJ. —  $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_5$ . Ber.  $OCH_3$  41.66. Gef.  $OCH_3$  41.29.

Alkalischer Abbau: 1) 0.5 g unmethylierter Farbstoff wurden mit 30 ccm 20-proz. wäßriger Kalilauge 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Äther-Auszüge aus der salzsauer gemachten Lösung wurden mit kleinen Mengen einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung behandelt. Nach Abtrennung von der Bicarbonat-Lösung wurde der Äther abgedunstet; der Rückstand sublimierte im Vakuum bei 120°. Farblose Krystalle, Schmp. 106°, umkrystallisiert aus Benzol: 111°; Misch-Schmp. mit Resorcin 111°.

5.980, 4.902 mg Sbst.: 14.300, 11.742 mg  $CO_2$ , 2.960, 2.535 mg  $H_2O$ .

$C_6H_4O_2$ . Ber. C 65.31, H 5.45. Gef. C 65.22, 65.33, H 5.54, 5.78.

2) 3.5 g reiner Pentamethyl-Farbstoff wurden mit 350 ccm alkohol. Kalilauge 8 Stdn. gekocht, die Lösung nach Entfernen des Alkohols mit Äther ausgeschüttelt und mit  $CO_2$  gesättigt; ausgeschiedene Flocken wurden mit Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand sublimierte im Hochvakuum bei 120°. Schmp. 66°, nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 67°; Misch-Schmp. mit in gleicher Weise aus Methyl-fisetin dargestellten Fisetol = 67°. Ausbeute 1.5 g.

4.458, 4.850 mg Sbst.: 10.040, 10.945 mg  $CO_2$ , 2.485, 2.647 mg  $H_2O$ . — 4.457 mg Sbst.: 10.680 g AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12,  $OCH_3$  31.64.

Gef. „ 61.42, 61.45, „ 6.24, 6.11, „ 31.67.

Die nach Abtrennung des Fisetols verbliebene Mutterlauge wurde mit HCl angesäuert. Ein flockiger Niederschlag ging leicht in Äther; nach Abdampfen des Äthers wurde im Hochvakuum bei 160° sublimiert: das Sublimat schmolz bei 172°, auch nach weiterem Umkrystallisieren aus Wasser.

4.430 mg Sbst.: 9.170 mg  $CO_2$ , 1.990 mg  $H_2O$ . — 6.850 mg Sbst., 23.040 mg AgJ.

$C_{10}H_{12}O_5$ . Ber. C 56.61, H 5.66,  $OCH_3$  43.87. Gef. C 56.46, H 5.03,  $OCH_3$  44.44.

Misch-Schmp. mit Trimethyläther-gallussäure 172°. Ein Teil der Säure wurde mittels Diazo-methans in ihren Ester übergeführt, Sublimation im Hochvakuum bei 130° gab Krystalle vom Schmp. 82°.

Oxydation mit Salpetersäure: 0.5 g reiner Farbstoff wurden mit 5 ccm  $HNO_3$  ( $d = 1.4$ ) bei Wasserbad-Temperatur behandelt und allmählich zur Trockne eingedampft. Nach 2-maligem Versetzen mit Wasser und Eindampfen wurde das Produkt mit Alkohol aufgenommen. Anschließend Sublimation im gewöhnlichen Vakuum führte zu Krystallen, die aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umgelöst wurden. Schmp. 177°; Misch-Schmp. mit Styphninsäure 177°.