

2-maligem Umlösen aus Benzin schmolzen die Krystalle bei 69^0 . Sdp.₁₅ 220 bis 222^0 .

0.1419 g Sbst.: 0.4840 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₁₈H₁₆. 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 81^0 schmolzen. Er konnte als β -Benzoyl-naphthalin identifiziert werden.

Letzteres wurde ferner dargestellt durch Kondensation von Naphthalin und Benzoylchlorid mittels Aluminiumchlorids³⁾ und Trennung der beiden Isomeren über die Pikrinsäure-Verbindung⁴⁾. Nach dem Abspalten des Pikrinsäure-Restes durch Kochen mit Natronlauge und nochmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz die β -Verbindung bei 82^0 . Die Mischprobe mit dem aus Naphthalin-Styrol gewonnenen Benzoyl-naphthalin ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die ölichen Anteile, die auch nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur nicht krystallisierten, dürften ein Gemisch von viel α - und wenig β -Naphthalin-Styrol darstellen. Das Öl siedet bei $221-224^0$ (15 mm). Eine weitere Untersuchung bzw. Reinigung des Öles wurde nicht ausgeführt; es ist aber mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß das α -Naphthalin-Styrol flüssig ist.

0.1356 g Sbst.: 0.4612 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₈H₁₆. 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 Kirschbaum⁵⁾ dargestellt und beschrieben worden. Beide Additionsprodukte sind schwach gelb gefärbte Öle, die in der Kälte nicht erstarren. Das Hydrinden-Styrol siedet bei $198-201^0$ (18 mm), das Tetralin-Styrol bei $216-218^0$ (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 Vorjahr berichteten L. Schmid und K. Pietsch¹⁾ über die Reindarstellung dieses Holzfarbstoffes, für den die Formel C₁₅H₁₀O₇ aufgestellt werden konnte. 5 OH-Gruppen sind methylierbar und acetylierbar. Als Spaltprodukt nach alkalischem Abbau war β -Resorcylsäure nachzuweisen. Inzwischen ist eine Mitteilung von K. Brass und H. Kranz²⁾ 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 eigen-tümlich und nicht durch Zucker bedingt; ferner sei erwähnt, daß im Hochvakuum bei 70^0 1 Mol. Krystallwasser abgegeben wird, und daß in den Äther-

¹⁾ Roux, Ann. Chim. Phys. [6] 12, 338.

²⁾ Rousset, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 71. ³⁾ B. 54, 609 [1921].

¹⁾ Monatsh. Chem. 57, 305 [1931].

²⁾ 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 β -Resorcylsäure, 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 CO_2 gesättigt wurde, schied sich ein phenolischer Anteil ab, während ein saurer Anteil als Alkalosalz in Lösung blieb. Der durch CO_2 abgeschiedene Anteil gab ein Sublimationsprodukt vom Schmp. 67°. C- und H-, sowie CH_3O -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-Schmp. 67°. Durch diesen Befund ist nun geklärt, daß Resorcin bzw. β -Resorcylsäure 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° im Hochvakuum sublimierte. Das Sublimat schmolz auch nach weiterem Umkristallisieren aus Wasser konstant bei 172–173°. 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°) 82–83° und Misch-Schmp. sprach für das Vorliegen von Trimethyläther-gallussäure. Auf Grund der nachgewiesenen Spaltprodukte Fisetol und Trimethoxy-gallussäure ist der Farbstoff nunmehr als 3.3'.4'.5'-Tetraoxy-flavonol anzusprechen.

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

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Ausgangsmaterials: Insgesamt wurden 45 kg Stammholz von Robinia pseudacacia verarbeitet. Die getrocknete Roh-fällung¹⁾ wurde mit Petroläther von Fetten befreit. Ausbeute 40 g.

4.515 mg Sbst. (luft-getrockn.): 9.334 mg CO_2 , 1.735 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 56.25, H 3.75. Gef. C 56.38, H 4.30.

7.027 mg Sbst. (Hochvakuum-trocken): 15.385 mg CO_2 , 1.972 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Ber. C 59.60, H 3.31. Gef. C 59.71, H 3.14.

Aus den wäßrigen Mutterlaugen 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 CO_2 , 1.860, 1.840 mg H_2O . — 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 149^0 schmolzen. Ausbeute 3.5 g.

3.687 mg Sbst.: 11.520 mg AgJ. — $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_5$. 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 120^0 . Farblose Krystalle, Schmp. 106^0 , umkristallisiert aus Benzol: 111^0 ; Misch-Schmp. mit Resorcin 111^0 .

5.980, 4.902 mg Sbst.: 14.300, 11.742 mg CO_2 , 2.960, 2.535 mg H_2O .
 $C_6H_6O_2$. 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 120^0 . Schmp. 66^0 , nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol 67^0 ; Misch-Schmp. mit in gleicher Weise aus Methyl-fisetin dargestellten Fisetol = 67^0 . 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 160^0 sublimiert: das Sublimat schmolz bei 172^0 , auch nach weiterem Umkristallisieren 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 172^0 . Ein Teil der Säure wurde mittels Diazo-methans in ihren Ester übergeführt, Sublimation im Hochvakuum bei 130^0 gab Krystalle vom Schmp. 82^0 .

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. Anschließende Sublimation im gewöhnlichen Vakuum führte zu Krystallen, die aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umgelöst wurden. Schmp. 177^0 ; Misch-Schmp. mit Styphninsäure 177^0 .