

Sind im Benzol zwei Wasserstoffe durch verschiedene Gruppen *A* und *B* ersetzt, so giebt Kekulé's Sechseck mit festen Doppelbindungen nicht nur zwei Ortho-, sondern auch zwei Metaderivate. Ein Produkt 1, 3 ist verschieden, je nachdem *A* oder *B* die Stelle 1 vertreten.

Fig. 6.

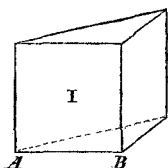
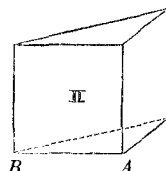


Fig. 7.



Ganz dasselbe ergibt aber auch Ladenburg's Formel.

Eine genaue Betrachtung lehrt, dass I und II absolut verschieden sind, welcher Unterschied nicht eine etwaige Folge von der Stellung des Prismas ist.

Diese Betrachtungen lassen sich weiterführen, und als Schluss ergibt sich, dass alle eigenthümlichen Isomeriemöglichkeiten, die im Sechseck von der ersten Lage der Doppelbindungen herrühren, sich in der Prismenformel ganz ähnlich wiederfinden. Wo nun durch eine bestimmte Auffassung der Doppelbindungen, wie schon Kekulé sie gab, wenigstens die Möglichkeit dargethan ist, im Sechseck die Schwierigkeiten zu beseitigen, bleiben sie blos der Ladenburg'schen Formel anhaften. Somit ist die ursprüngliche Auffassung Kekulé's nicht nur die einfachere, sondern auch die den Thatsachen am meisten gemässe Formel des Benzols.

Utrecht, Thierarzneischule.

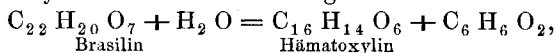
502. C. Liebermann u. O. Burg: Ueber das Brasilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die grosse Aehnlichkeit der Chromogene des Blau- und Rothholzes, des Hämatoxylin und Brasilins, ist bekannt. Beide bilden wasserlösliche, süß schmeckende, bernsteingelbe, wasserhaltige Krystalle. Ihre Lösungen oxydiren sich leicht an der Luft, namentlich bei Ammoniakgehalt derselben, unter Bildung der Farbstoffe, welche auch einen Bestandtheil der entsprechenden Farbholzextrakte ausmachen, sich in Alkalien mit intensiver — beim Brasilin röthlicher, beim Hämatoxylin blauerer — Farbe lösen, und Beizen, die Thonerdebeize mit demselben Unterschied von Roth und Blau, anfärben. Die technische Gewinnung in der Form von Extrakten, die Verwendung in der Färberei und Druckerei ist für beide Farbstoffe die gleiche.

Der Vergleich lässt sich noch weiter auf das botanische Vorkommen beider Substanzen ausdehnen, indem sie in dem dunkelfarbenen, specifisch schweren, politurfähigen Kernholz grosser tropischer Bäume — das Hämatoxylin in *Haematoxylon Campechianum*, das Brasilin in Cäsalpinienarten — enthalten sind, welche derselben Familie angehören.

Abgesehen davon, dass Chevreul, der Entdecker des Hämatoxylics selbst, das Chromogen des Brasilienholzes mit dem des Blauholzes verwechselte, haben auch andere Chemiker, welche sich eingehender mit dem Gegenstand beschäftigten, auf die Wahrscheinlichkeit naher chemischer Beziehungen zwischen beiden Substanzen aufmerksam gemacht. Nach Bolley, welcher zuerst die Zusammensetzung des Brasilins feststellte und durch eine Formel $C_{22}H_{20}O_7$ (für die wasserfreie Verbindung) ausdrückte, unterscheidet sich diese von der durch Gerhardt aufgestellten, aus Erdmann's und Hesse's Arbeiten hervorgehenden und durch die neueren Untersuchungen von Reim bestätigten Formel des Hämatoxylics $C_{16}H_{14}O_6$ durch die Elemente des Phenols: $C_{22}H_{20}O_7 - C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_6O$. Als Stütze für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammenhangs führt Bolley die Bildung von Pikrinsäure beim Nitriren des Brasilins an. Dieser Beweisgrund ist jedoch, ganz abgesehen davon, dass beim Nitriren wesentlich Styphninsäure (Trinitroresorcin) entsteht, desshalb unbrauchbar, weil der zweite in jener Gleichung fungirende Bestandtheil, das Hämatoxylin, nicht gleichzeitig erhalten wird, da weiter nur allgemeine Endprodukte der Oxydation auftreten. Kopp zeigte dagegen einen nahen Zusammenhang von Brasilin mit Resorcin, indem Letzteres in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation des Brasilins gebildet wird. Er leitet daraus eine nach ihm den Zusammenhang zwischen Brasilin und Hämatoxylin andeutende Gleichung ab:



welche an demselben Fehler wie die vorige leidet, dass ihr der Nachweis der Bildung von Hämatoxylin fehlt. Daher ist die Formel $C_{22}H_{20}O_7$ des Brasilins eine rein empirische, und nur aus den Analysenzahlen des Brasilins selbst abgeleitete, da weitere Derivate dieser Verbindung bisher nicht dargestellt sind.

Eine weit nähere Beziehung der beiden in Rede stehenden Chromogene ist jedoch bereits durch die wenigen vorliegenden Analysen des Brasilins, welche sehr nahe zur Formel $C_{16}H_{14}O_5$ passen, angedeutet. Wenn sich diese Formel bestätigt, so könnte das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ als eine höhere Oxydationsstufe des Brasilins angesehen werden, wofür auch der Umstand spricht, dass Hämatoxylin in der Kalischmelze Pyrogallussäure, Brasilin in derselben Reaction und beim Erhitzen Resorcin liefert. Diese Ansicht wurde von dem Einen von uns schon seit längerer Zeit in seinen Vorlesungen über

Farbstoffe vertreten. Die folgende Untersuchung bestätigt diese Vermuthung.

Wir haben mit demselben Material, wie früher Bolley und Kopp gearbeitet, das wir von den Herren Geigy & Co. in Basel in hinreichender Menge beziehen konnten. Dasselbe stellt wenig gefärbte, spröde, auf dem Bruch krystallisirte, klingende Krusten dar. Zur Reinigung werden sie aus kochendem, 5—10 pCt. Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub umkrystallisirt.¹⁾ Die Wasserstoffentwicklung bewirkt eine farblose Lösung, während der Alkohol den Zweck hat, etwas amorphe Substanz in Lösung zu halten, die sich sonst gleichzeitig mit den Krystallen ausscheidet.

Je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Flüssigkeit erhält man zweierlei Arten von Krystallen, die bisweilen auch neben einander auftreten. Kompakte, klare, bernsteingelbe, anscheinend rhombische Krystalle aus concentrirteren, weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus verdünnteren Lösungen. Sie unterscheiden sich nur durch ihren verschiedenen Wassergehalt. Bei 130° getrocknet sind sie wasserfrei, höher erhitzt zersetzen sie sich.

Die kompakten Krystalle haben lufttrocken die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	63.21 pCt.	63.16
H	5.34 -	5.26
H ₂ O	5.89 -	5.92.

Nach dem Trocknen bei 130° ist ihre Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.11 pCt.	67.13 pCt.
H	5.43 -	4.89 -

Das Krystallwasser entweicht nur sehr langsam und erfordert ein sehr langes, bis zu constantem Gewicht fortgesetztes Trocknen.

Die nadelförmigen Krystalle sind $C_{16}H_{14}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt (gef. 8.49 pCt. H₂O, ber. 8.62 pCt.).

Kurze Zeit ($\frac{3}{4}$ Stunden) bei 100° getrocknet enthielten sie noch 1 Mol. H₂O (gef. 63.15 pCt. C und 5.58 pCt. H, ber. $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$, 63.16 pCt. C, 5.26 pCt. H). Bei 125—130° wurden sie wasserfrei. (Gef. 67.08 pCt. C und 5.29 pCt.; 66.49 pCt. C und 5.31 pCt. H; ber. 67.13 pCt. C und 4.89 pCt. H.)

Auch Bolley erhielt das Brasilin in zwei verschiedenen Formen. Nach ihm sind die Nadeln krystallwasserhaltig, die kompakten Krystalle aber wasserfrei. Die Letzteren erhielt er aus absolutem Alkohol.

¹⁾ Beim Kochen des rohen Brasilins mit angesäuertem Wasser tritt stets ein schwacher Vanillegeruch auf.

Im Uebrigen weichen die Zahlen für die wasserhaltige und für die wasserfreie Verbindung nicht sehr von den unseren ab.

	Gefunden (Bolley).	
	Nadeln wasserhaltig	Wasserfrei Mittel
C	62.78	66.61
H	5.45	5.00.

Unsere Zahlen des Brasilins wie auch namentlich die der weiter von uns dargestellten Derivate stimmen jedoch viel weniger zu Bolley's als zu unserer Formel.

Tetracetbrasilin. Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid bei 130° dargestellt. Die beim Verdunsten des Rohrinhalts zurückbleibende zähe Flüssigkeit wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Hierdurch wird etwaiges Brasilin entfernt und die Masse fest. Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint sie in schönen weissen atlasglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 149—151°. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$.	
C	63.87	63.51	63.30	63.43
H	5.46	5.25	5.30	4.84.

Der Unterschied der für die verschiedenen Acetylirungsstufen berechneten Zahlen ist nicht sehr gross, doch ist uns die Darstellung eines anderen als des Essigsäureäthers des Brasilins in krystallisirter Form bisher nicht gelungen.

Brasilinblei. Wässrige Brasilinlösungen geben mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag, der, wenn die Fällung kochend geschieht, aus kleinen Nadeln besteht. Beim Filtriren und Trocknen färbt sich derselbe rosa ohne wesentliche Aenderung seiner Zusammensetzung. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.

	Gefunden.		Berechnet.			
C	37.62	37.63				37.72
H	3.03	3.26				2.75
Pb	40.79	40.70	40.57	40.55	40.70	40.67
H_2O	3.07					3.53

Das Wasser geht erst bei anhaltendem Trocknen auf 130° fort, wobei die Substanz sich dunkler färbt. (Gef. in der getrockneten Substanz 41.11 pCt. Pb, ber. 42.15 pCt.)

Brasileïn. Eine Lösung von Brasilin wird auf Zusatz von Alkali an der Luft prachtvoll kirschroth. Es bildet sich dabei aus dem Chromogen ein Salz des Farbstoffs, des Brasileïns. Die Umwandlung erfordert jedoch trotz der intensiven Färbung längere Zeit und ist bei Anwendung von wenig Alkali erst nach etwa 24—48 Stunden vollständig. Die Substanz wird dann von Säuren rothviolett gefällt. Beim Trocknen nimmt sie sehr schönen Goldglanz an. Sie ist amorph, wird aber im Exsikkator nicht wasserfrei. Bei 130° besitzt sie die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$ (Gef. 67.43 pCt. C und 4.35 pCt. H, ber. 67.60 pCt. C und 4.22 pCt. H).

Durch diese Versuche ist die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, und jedenfalls weit besser begründet als die ältere $C_{22}H_{20}O_7$. Das Brasilin und Hämatoxylin stehen darnach in dem chemischen Verhältniss von Alizarin und Purpurin zu einander. Wie im Krapp und im Rhabarber die gleichzeitig vorkommenden Farbstoffe Oxydationsstufen derselben Grundsubstanz, so sind es in den beiden sich botanisch so nahe stehenden Farbhölzern die sich gegenseitig vertretenden Chromogene; sie stehen in der aller-nächsten chemisch-vegetativen Beziehung.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu übersehen, wird es wünschenswerth, weitere Versuche zur Ermittlung der Constitution des Brasilins und Hämatoxylics und namentlich zur Ueberführung derselben in einander anzustellen. Wir setzen diese Untersuchung fort.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

503. H. Schröder: Ueber eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen.

(Eingegangen am 14. December 1876.)

A. Verbindungsreihen des Silbers.

- 1) Ich habe im Laufe mehrerer Jahre die Dichtigkeit und respective das Volum einer Reihe von Silberverbindungen bestimmt:
 - a. Silberoxyd = Ag_2O ; $m = 232$. Ich erhielt im Mittel aus 2 Messungen $s = 7,521$ und $v = 30.8$. (Mitgetheilt 1873 in meinen „Dichtigkeitsmessungen.“ Heidelberg bei Fr. Bassermann. S. 3.)
 - b. Chlorsilber = Ag_2Cl_2 ; $m = 287$. Ich habe gemessen $s = 5.594$ und $v = 51.3$. (Mitgetheilt in Poggend. Annal. Bd. 106, S. 243, 1859.)
 - c. Bromsilber = Ag_2Br_2 ; $m = 376$. Ich erhielt im Mittel aus 6 Versuchen $s = 6.425$ und $v = 58.5$; mit den Grenzwerten $v = 57.7$ und 59.3 . (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
 - d. Jodsilber = Ag_2J_2 ; $m = 470$. Ich erhielt im Mittel $s = 5.684$ und $v = 82.7$. (Pogg. Annal. Bd. 106, S. 244.)
 - e. Essigsäures Silber = $C_2AgH_3O_2$; $m = 167$. In schönen, seidenglänzenden Nadeln nach der Methode von Liebig und Redtenbacher von Herrn Cherdron dargestellt gab es mir in 2 Versuchen $s = 3.259$, also $v = 51.3$; und $s = 3.222$; also $v = 51.8$. (Mitgetheilt in den „Dichtigkeitsmessungen“ S. 15, 1873.)
 - f. Ich habe neuestens auch das benzoësaure Silber bestimmt = $C_7AgH_5O_2$; $m = 229$. Es ist ein älteres, schönes Prä-