

53. Max Wiedemann: Beiträge zur Constitution des Brasilins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technolog. Instituts der Universität Würzburg. — No. 3.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung reinen Brasilins diene sogenanntes Rohbrasilin, in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt von Hrn. R. Geigy in Basel. Das hieraus erhaltene, reine Brasilin stellte vollkommen weisse, atlasglänzende, zarte Nadeln dar, welche sich jedoch trotz aller Vorsicht bei der Aufbewahrung etwas roth färbten.

Versuche wurden mit demselben hauptsächlich nach 2 Richtungen hin angestellt: erstens solche zur Eliminirung der Sauerstoffatome (durch Erhitzen des Brasilins mit Jodwasserstoffsäure und durch Destillation desselben mit Zinkstaub), dann zweitens solche zur Spaltung des Brasilins mittelst schmelzenden Aetzkalis.

Erhitzt man Brasilin ($C_{16}H_{14}O_5$) mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoff von 1.5 specifischem Gewicht in einer Retorte am Rückflusskühler mehrere Stunden lang, so erhält man einen Körper von der Formel $C_{16}H_{14}O_4$ (»Brasinol«), welcher gereinigt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver darstellt.

I. 0.1408 g Substanz = 0.0688 g H_2O und 0.3666 g CO_2

II. 0.1030 g » = 0.0487 g » » 0.2679 g »

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	71.01	70.97	71.11 pCt.
H	5.43	5.25	5.19 »
O	—	—	23.70 »

In Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten ist das Brasinol leicht löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Wasser, sowie in verdünnten Säuren.

Eine weitere Eliminirung von Sauerstoff gelingt durch 8—12 stündiges Erhitzen von Brasilin oder Brasinol mit Jodwasserstoff von 1.9 specifischem Gewicht und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° ; doch findet hierbei gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff statt. Es entsteht ein Körper, $C_{16}H_{26}O_3$ (oder $C_{16}H_{24}O_3$), ein rothbraunes, amorphes Pulver, das sich bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse ähnlich verhält wie das Brasinol.

I. 0.1060 g Substanz = 0.0936 g H_2O und 0.2813 g CO_2 .

II. 0.1103 g » = 0.0980 g » » 0.2936 g »

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{16}H_{26}O_3$;	für $C_{16}H_{24}O_3$
C	72.39	72.60	72.18	72.70 pCt.
H	9.83	9.88	9.77	9.10 »
O	—	—	18.05	18.20 »

Destillirt man Brasinol mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom, so scheint fast völlige Zersetzung einzutreten; es gelang nur äusserst geringe Mengen eines Körpers zu erhalten, der vielleicht einen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$, vorstellt, der indess trotz seiner Tendenz zur Krystallisation der geringen Menge wegen nicht von den anhaftenden Verunreinigungen völlig getrennt werden konnte.

I. 0.1318 g Substanz = 0.0764 g H_2O und 0.4426 g CO_2 .

II. 0.1346 g » = 0.0806 g » » 0.4480 g »

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{16}H_{14}$;	für $C_{16}H_{16}$
C	91.73	92.80	93.20	92.30 pCt.
H	6.44	6.66	6.80	7.70 »
	(1.83)	(0.54)	—	— »
	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Bei Zersetzung des Brasilins mit schmelzendem Aetzkali erhielten Liebermann und Burg¹⁾ Resorcin; aus Hämatoxylin erhielten Erdmann und Schultz²⁾ Ameisensäure. — Bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali (bei 240—250°) wurde von mir die Bildung von Ameisensäure und Essigsäure constatirt. (Das krystallisirte Silbersalz ergab 65.57 pCt. Ag, statt der berechneten 64.67 pCt.) In der bei höherer Temperatur (310—330°) erhaltenen Schmelze konnte nur Ameisensäure gefunden werden; hier wurde indess auch die Bildung von Resorcin beobachtet. (Schmp. 110°; Eisenchloridreaktion.)

0.1854 g Substanz = 0.0902 g H_2O und 0.4434 g CO_2 .

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(OH)_2$
C	65.21	64.45 pCt.
H	5.40	5.45 »
O	—	29.10 »

Weitere Spaltungsprodukte liessen sich mit einiger Sicherheit nicht constatiren.

Würzburg, Januar 1884.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1883.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 232.