

Schliesslich sei bemerkt, dass wir unsere Versuche auch auf Nitroazotoluole und behufs Studium der Reaktion auf Dinitrobenzole ausgedehnt haben. Letztere geben durch geeignete Reduktion ebenfalls zwischen Nitranilin und Dinitrobenzol stehende intermediäre Produkte, deren Analysen wir demnächst publiciren.

Reichenberg, April 1855.

Analytisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

---

## 225. K. Buchka und A. Erck: Beiträge zur Kenntniss des Brasilins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. April.)

Obwohl das Brasilin und das Hämatoxylin den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen bis in die neueste Zeit hinein gebildet haben, so ist doch die chemische Natur dieser beiden in technischer Hinsicht so wichtigen Farbstoffe nur wenig aufgeklärt. Die mannigfachen Versuche, welche man angestellt hat, um Substitutionsderivate zu erhalten oder um in glatter Weise Spaltungen zu bewirken, welche ein Licht auf die Zusammensetzung dieser beiden Körper werfen könnten, sind in der Regel an ihrer leichten Zersetzbarkeit gescheitert.

Von Substitutionsderivaten des Brasilins ist bisher nur ein Dichlor- und Dibrombrasilin von Liebermann und Burg<sup>1)</sup>, sowie ein Monobromacetylbrasilin von dem einen von uns<sup>2)</sup> dargestellt worden. Ferner hat man bei der Oxydation des Brasilins zunächst das Brasileïn erhalten, das bei weiterer Einwirkung der oxydirenden Mittel fassbare Produkte nicht giebt, sondern einen völligen Zerfall erleidet; und endlich hat man bei der trockenen Destillation und in der Kalischmelze aus dem Brasilin nur Resorcin, im letzteren Falle neben Ameisensäure und Oxalsäure gewonnen. Es schien von Wichtigkeit nochmals zu prüfen, ob unter abgeänderten Versuchsbedingungen vielleicht die Darstellung von Substitutionsderivaten gelingen würde, und ob diese sich als weniger leicht zersetzlich erwiesen. Wir haben deswegen gemeinsam zunächst die Untersuchung des Brasilins begonnen; und wenn auch wir zahlreiche negative Versuche zu verzeichnen hatten, und die Untersuchung zu einem Abschluss nicht ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1887.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 685.

diesen ist, so ist es uns doch gelungen, einige bisher nicht gekannte Abkömmlinge des Brasilins darzustellen. Ueber dieselben soll im Folgenden kurz berichtet werden.

Tetraacetylbrasilin,  $C_{16}H_{10}O_5(OC_2H_5)_4$ .

Wir begannen unsere Arbeit mit der Untersuchung des von Liebermann und Burg<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Acetylbrasilins. Dasselbe entsteht beim Erhitzen des Brasilins mit Essigsäureanhydrid auf  $130^\circ$ , und krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Nadeln, welche bei  $149$ — $151^\circ$  schmelzen. Auf Grund der Elementaranalyse nahmen die genannten Forscher an, dass dieser Körper ein Tetraacetylbrasilin sei. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, über welche eine Elementaranalyse allein nicht unzweifelhaft entscheiden kann, haben wir das Acetylbrasilin durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd verseift, und die Menge der hierbei freigewordenen Essigsäure bestimmt, in ähnlicher Weise wie dies von Erdmann und Schultz bei der Untersuchung des Pentaacetylhamatoxylin mit Erfolg geschehen ist<sup>2)</sup>. Es ergab sich die Richtigkeit der von Liebermann und Burg aufgestellten Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}O_5(OC_2H_5)_4$
Essigsäure	52.64	52.86 pCt.

Ein Diacetylbrasilin würde 32.4 pCt., ein Triacetylbrasilin 43.54 pCt. und ein Pentaacetyläther 60.48 pCt. Essigsäure geben.

Triacetylbrasilin,  $C_{16}H_{11}O_5(OC_2H_5)_3$ .

Ein zweiter Acetyläther entsteht, wenn man Brasilin etwa 5—10 Minuten mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, das erhaltene Produkt mit heissem Wasser auswäscht, und die nach dem Erkalten festgewordene Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper scheidet sich in feinen farblosen Nadeln aus, welche lufttrocken bei  $105$ — $106^\circ$  schmelzen. Auch in diesem Falle war aus den zahlreich ausgeführten Analysen nicht zu ersehen, wie viele Acetylgruppen in das Brasilin eingetreten waren. Wir verseiften daher wiederum diesen Ester, und bestimmten die Menge der freien Essigsäure. Es ergab sich, dass der untersuchte Körper ein Triacetylbrasilin ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(OC_2H_5)_3$
Essigsäure	43.08	43.54 pCt.
	43.40	

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1885.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 232 ff.

Mit diesem Ergebniss stehen auch die Elementaranalysen des durch vorsichtiges Schmelzen völlig getrockneten Körpers im Einklang.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(O_2C_2H_3)_3$
C	63.78	64.07 pCt.
H	5.48	4.85 »

Um zu halogensubstituirten Derivaten des Brasilins zu gelangen, wurde zunächst die Einwirkung des Broms auf das Tetraacetylbrasilin untersucht.

#### Monobromtetraacetylbrasilin, $C_{16}H_9BrO_5(O_2C_2H_3)_4$ .

Ueber die Bildung dieses Körpers bei Einwirkung von Brom auf eine essigsäure Lösung des Acetylbrasilins in der Kälte hat der eine von uns bereits früher a. a. O. berichtet. Das bei 203 bis 204° schmelzende Monobromacetylbrasilin wird durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd verseift. Die Hauptmenge des hierbei entstehenden

#### Monobrombrasilins, $C_{16}H_{13}BrO_5$ ,

bleibt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure in Lösung, und kann derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Das Monobrombrasilin hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als dicker Syrup, der allmählig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus Wasser, dem zur Vermeidung einer Oxydation schweflige Säure zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Das Monobrombrasilin wird so in blassrothen, glänzenden Blättchen erhalten, die beim Erhitzen auf 100° anscheinend unter Abgabe von Krystallwasser verwittern. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_5$
Br	22.38	21.91 pCt.

#### Tribromtetraacetylbrasilin, $C_{16}H_7Br_3O_5(O_2C_2H_3)_4$ .

Es wurde sodann eine weitere Einführung von Brom in das Tetraacetylbrasilin versucht. Wir liessen unter einer Glasglocke überschüssiges Brom in Dampfform auf das Acetylbrasilin einwirken. Der Acetyläther färbt sich sehr bald roth und zerfliesst schliesslich. Nach längerer Zeit wurde das Reaktionsprodukt in einer Schale mit wässriger schwefliger Säure verrieben, wobei die Masse eine hellere Farbe annimmt und allmählig fest wird. Es scheinen hierbei verschiedene Produkte entstanden zu sein, von welchen es bisher nur eines zu isoliren gelang. Dasselbe scheidet sich beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in kleinen weissen, an der Luft und am Lichte sich leicht oxydirenden Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt dem des Tetraacetylbrasilins sehr nahe, bei 145 bis 147° liegt.

Die Analyse ergab, dass ein Tribromacetylbrasilin entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_7Br_3O_5(O_2C_2H_3)_4$
C	42.03	41.68 pCt.
H	3.47	2.75 »
Br	34.45	34.78 »

Alkalien verseifen den Aether sehr leicht, und lösen das entstehende Tribrombrasilin mit violetter Farbe.

#### Tetrabrombrasilin, $C_{16}H_{10}Br_4O_5$ .

Liebermann und Burg erhielten, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasser auf das Brasilin ein Dichlor- resp. Dibrombrasilin. Da es bisher nicht hat gelingen wollen, diese Körper krystallisirt zu erhalten, so versuchten wir, ob bei Einwirkung von dampfförmigem Brom auf das Brasilin besser charakterisirte Verbindungen erhalten werden konnten. Dies ist in der That der Fall.

Das Brasilin wird sehr schnell vom Brom angegriffen, und färbt sich dabei prachtvoll dunkelroth. Nach längerem Stehen wird das Rohprodukt einige Stunden mit schwefliger Säure digerirt, wobei es sich heller färbt, und dann mehrmals mit Wasser, unter wiederholtem Zusatz von schwefliger Säure ausgekocht, da es sich herausstellte, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Brom geringe Mengen von Brasilin unverändert bleiben, die aus den erhaltenen wässerigen Laugen auskrystallisiren. Das so gereinigte Rohprodukt wurde schliesslich aus Alkohol, dem wieder eine wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzugefügt war, umkrystallisirt, und so in blassrothen feinen Nadeln erhalten. Die Analyse ergab, dass ein Tetrabrombrasilin entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_4O_5$
C	32.39	31.89 pCt.
H	2.24	1.66 »
Br	53.32	53.15 »

In Alkalien löst sich das Tetrabrombrasilin mit wenig beständiger violetter Farbe auf. Beim Erhitzen mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetylchlorid bildet es ein Tetrabromtetraacetylbrasilin, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 220 bis 222° schmilzt. Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_6Br_4O_5(O_2C_2H_3)_4$
C	37.65	37.40 pCt.
H	2.69	2.33 »
Br	41.40	41.55 »

#### Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$ .

Die leichte Oxydirbarkeit des Brasilins ist bekannt. Es wandelt sich bei der Einwirkung verschiedener Reagentien in das Brasileïn  $C_{16}H_{12}O_5$  um. Liebermann und Burg stellten dasselbe dar durch

Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine heisse wässrige Lösung von Brasilin<sup>1)</sup>; dabei wird das Brasileïn in grauen silberglänzenden rhombischen Blättchen erhalten, die indessen nie völlig von Jod befreit werden können. Oder man leitet durch eine ammoniakalische Lösung des Brasilins längere Zeit einen Luftstrom, und zersetzt die Ammoniakverbindung des entstandenen Brasileïns durch Essigsäure.<sup>2)</sup> Das so erhaltene Brasileïn bildet kleine dunkle Krystalle mit einem grauen Metallglanz. Es enthält 1 Molecül Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Endlich kann das Brasileïn auch erhalten werden durch Anwendung der Methode, welche Reim zur Darstellung eines Haemateïns benutzte: Oxydation einer ätherischen Lösung des Farbstoffes mit Salpetersäure.<sup>3)</sup> Diese Darstellungsweise, auf welche Reim bereits hinweist, scheint bisher wenig beachtet zu sein; sie eignet sich indessen, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, vorzüglich zur Darstellung reinen Brasileïns. Wir verfahren folgendermaassen:

Das Brasilin (10 Gramm) wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, und diese Lösung mit 400 Gramm Aether verdünnt. Zu der ätherischen Lösung wurden sodann 5 Gramm concentrirte Salpetersäure hinzugefügt, und nach anderthalbtägigem Stehen wurde der Aether zu zwei Dritttheilen abdestillirt. Es ist nicht rätlich, die Lösung länger stehen zu lassen, da dann die Oxydation weiter geht und schmierige Produkte entstehen. Die eingeeengte ätherische Lösung überlässt man sodann der freiwilligen Verdunstung. Das Brasileïn scheidet sich bald in glänzenden Blättchen aus, die mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, darauf mit siedendem Alkohol kurze Zeit ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen an der Luft bildet das so gereinigte Brasileïn Blättchen von prachtvollem Silberglanz. Es erwies sich als völlig stickstofffrei. Die lufttrockene Substanz enthält Krystallwasser, das beim Trocknen auf 130° völlig entweicht.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{10}O_5$
C	67.63	67.47	67.70 pCt.
H	4.88	4.58	4.22 »

Das hier beschriebene Brasileïn zeigt in seiner äusseren Beschaffenheit die grösste Aehnlichkeit mit dem nach dem Verfahren von Liebermann und Burg dargestellten. Auch ein Vergleich mit dem durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung erhaltenen Brasileïn liess bisher einen Unterschied der Präparate verschiedenen Ursprunges nicht er-

1) Diese Berichte IX, 1886.

2) Hummel und Perkin, diese Berichte XV, 2337.

3) Diese Berichte IV, 331.

kennen; indessen soll eine genaue vergleichende Untersuchung des auf verschiedene Weise erhaltenen Bralileins fortgesetzt werden, nachdem Erdmann und Schultz gefunden haben, dass das dem Brasilin so nahe verwandte Hämatoxylin bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen nicht in das gleiche Hämatein, sondern in isomere Verbindungen übergeführt wird.<sup>1)</sup>

Lässt man stärkere Oxydationsmittel auf das Brasilin einwirken, so wird das zunächst entstandene Brasilein sofort weiter zersetzt, ohne dass es bisher gelungen wäre, irgend welche charakteristischen Produkte zu isoliren.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine essigsaure Lösung von Brasilin ebenfalls sofort eine tiefgehende Zersetzung des Farbstoffes stattfindet, und nur geringe Mengen von Styphninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , aus der Lösung gewonnen werden. Die Bildung dieser Verbindung hat nichts Befremdendes, da die Entstehung des Resorcins aus dem Brasilin bei trockener Destillation bekannt ist, und da das Brasilin bei der Nitrirung ebenfalls Styphninsäure bildet.

Es ist also auch unter den angegebenen Bedingungen nicht möglich, das Brasilin in einfachere Bestandtheile glatt zu zerlegen. Auch die oben beschriebenen gebromten Derivate scheinen im Allgemeinen die leichte Zersetzbarkeit des Brasilins zu theilen, und sind alle bisher angestellten Versuche, dieselben weiter abzubauen, erfolglos geblieben. Doch wird die Untersuchung derselben fortgesetzt, wie wir auch bereits das Verhalten des Hämatoxylics in gleicher Richtung zu studiren begonnen haben.

Göttingen, den 15. April 1885.

## 226. E. Nölting: Zur Kenntniss der Azyline.

(Eingegangen am 16. April.)

Lippmann und Fleissner<sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Stickoxyd (NO) auf tertiäre Amine, Dimethylanilin, Diäthylanilin u. s. w. eine Reihe von Basen erhalten, die sie als Substitutionsprodukte des symmetrischen Diamidoazobenzols,  $C_6H_4(NH_2)N=N$   $\overset{1}{C_6H_4}$   $(NH_2)$ , betrachten und mit dem allgemeinen Namen Azy-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 232 ff.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie, I, 220; III, 705; IV, 284 und 788. Diese Berichte XVI (1833), 1415 und 2768.