

## 302. C. Schall und Chr. Dralle: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

## I. Weiteres zur Methylierung.

Eine gute Reaction zur Erkennung des Tetramethyläthers des Brasilins bildet sein Verhalten zu Salpetersäure von 1.205 spec. Gewicht (im Verhältnis von 0.2 : 0.5 Gewichtstheilen). Es tritt im Uhrschildchen zunächst blut-, dann braunrothe, schliesslich olivengrüne Färbung im Verlauf einiger Minuten ein. Ferner wurde, da, wie schon angegeben, die Dampfdichtebestimmung versagte, das Moleculargewicht nach Raoult's Methode ermittelt, indem die Aether und Ester mit derselben die einfachsten Werthe geben. Eisessig in reinster Beschaffenheit, Aether mit Thierkohle mehrmals umkrystallisirt, Beckmann'scher Apparat, Walferdin'sches Thermometer in  $1/100^{\circ}$  C. getheilt. Es wurde nach Raoult, Rüdorff und de Coppet die in 100 g Lösungsmittel gelöste Substanz in Rechnung gezogen<sup>1)</sup> (Constante für Eisessig = 39). Zur Beurtheilung des Thermometereinflusses sind die zwei Parallelversuche angestellt worden.

I. Probeversuch: verwandt wurde ein in nur  $1/10^{\circ}$  C. getheiltes Thermometer:

Procentgehalt an Brasilin-tetramethyläther, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4 = C_{20}H_{22}O_5$ <sup>2)</sup>	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden berechnet
2.52	0.27	364
3.32	0.40	322
6.28	0.68	361

} 341.2 pCt.

II. Versuche unter Benutzung eines in  $1/100^{\circ}$  C. getheilten Thermometers:

0.788	0.095	324
2.054	0.252	322
3.020	0.349	338
4.076	0.474	337

} 341.2 pCt.

Damit ist Formel und Moleculargewicht des Brasilins, soweit die heutige Erfahrung reicht, endgiltig festgestellt.

## II. Bromirung des Brasilins.

Dieselbe lieferte 1. Derivate, welche an verdünntes Ammoniak kein Brom abgaben und sich umkrystallisiren liessen. 2. Producte, welche an obiges Reagens Brom abgaben, mit Essigsäure krystallisirten

<sup>1)</sup> In Anbetracht der genügenden Werthe ist die van't Hoff-Arrhenius'sche Constante unberücksichtigt geblieben.

<sup>2)</sup> C = 11.97, H = 1.00, O = 15.96.

und bei mehrfacher Bereitung constante Zusammensetzung zeigten<sup>1)</sup>. Festgestellt wurde bei einer unter diese Rubrik fallenden Substanz die Möglichkeit der Umkrystallisation aus sehr vielen Perchloräthylen ( $C_2Cl_4$ ). Reducirt und acetylirt erhält man jedoch umkrystallisirbare Körper von eigenthümlichem Habitus (gelbe Eigenfarbe und bestimmten Sinterungs- statt Schmelzpunkt). Diese letzteren sollen in der nächsten Abhandlung eingehender beschrieben werden.

Zu No. 2 gehört auch die (diese Berichte XXI, 3016) als Pentabrombrasilin +  $2aq$ <sup>2)</sup> angesprochene Verbindung. Durch ein Versehen betrug die Trockentemperatur statt der angegebenen  $100^{\circ}C.$ , nach besonderen Messungen nur ca.  $50^{\circ}C.$  Sodann überzeugten wir uns, wie schon erwähnt, dass kein Krystallwasser, sondern Krystallessigsäure vorlag. Diese Thatsache erforderte ein besonders analytisches Verfahren, das der Aufzählung der Resultate vorangeschickt werden möge.

#### Analyse der Körper sub 2.

a) Trocknung der scharf abgepressten Substanzen über Chlorzink oder Aetzkalk (bisher gl. Res.) bis zur Gewichtsconstanz. Dabei entwich schon in einzelnen Fällen Essigsäure.

b) Die noch restirende neben dem locker gebundenen Brom wurde durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak bestimmt unter schwacher Erwärmung. Da durch letzteres schon Acetylgruppen (sozusagen Constitutionessigsäure) abtrennbar, so durfte man hoffen, alle Krystallessigsäure zu entfernen. Dass für letztere etwa Ammoniak eintritt, stört nicht, denn wir haben Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit der Gewichtsabnahme durch directes Trocknen festgestellt.

c) Das neben der Essigsäure abgespaltene Brom kam nach beiden Methoden (ausführl. Beschreibung sogleich) mit verdünntem Ammoniak zusammen. Zu erwähnen ist hier, dass die Bildung von Bromaten nach neueren Untersuchungen ausgeschlossen, sofern, wie schon gesagt, gelinde erwärmt wird (K. Thümmel, Arch. d. Pharm. 226, 1125; derselbe 1889, 270; E. Bosetti, l. c. 227, 120).

Zersetzungsverfahren. Somit haben wir gewogene Substanzmengen (in sub a erwähnter Weise vorher getrocknet), mit titrirtem Ammoniak im Stöpselgläschen bei  $40$  bis  $50^{\circ}C.$  zersetzt, den Körper

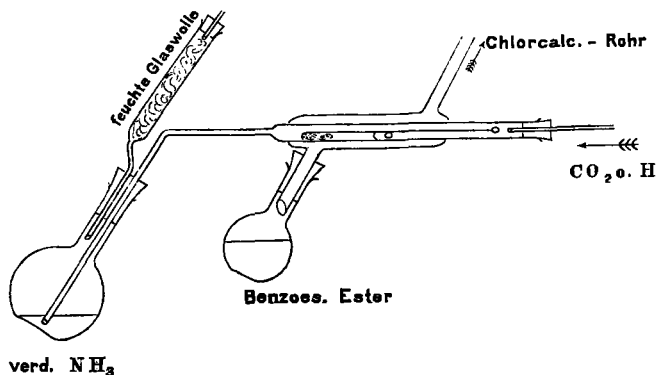
<sup>1)</sup> Wir sind durch die Analyse, wie sich im Verlauf der Abhandlung ergeben wird, gezwungen worden, diese Substanzen als Brasilein aufzufassen. Eine derselben zeigt aber die interessante Eigenschaft, beim Liegen an der Luft (unter Abgabe von jedenfalls Halogenwasserstoff) sich in grössere, intensiv cantharidenähnlich glänzende Nadeln umzuwandeln. Es ist sehr möglich, dass diese erst das eigentliche Brasileinderivat vorstellen.

<sup>2)</sup> Wegen der Verwendung technischen Eisessigs wurde  $aq$  angenommen.

selbst als Indicator benutzend, mit verdünnter Salpetersäure zuëcktitrirt<sup>1)</sup> und vom erhaltenen Resultat das nach Mohr oder Volhard bestimmte Brom abgezogen. Dieses war dadurch möglich, dass die Verbindungen sich mit tiefer Farbennüance, zum grösseren Theile in verdünntem Ammoniak lösten, einen scharfen Farbenumschlag bei der Neutralisation lieferten und dabei gut abfiltrirbar herausfielen, so dass nach dieser Behandlung die Brombestimmung ohne besondere Schwierigkeit (zuweilen hielten die Filtrate nach der Gelbfärbung zu urtheilen hartnäckig Spuren des Ausgefallenen zurück) vorgenommen werden konnte. Die dadurch vor auszusehende kleine Fehlerquelle wird angesichts der Unterschiede im theoretisch berechneten, abgegebenen Brom bedeutungslos.

**Trocknungsverfahren:** Bei 192<sup>o</sup> C. (genau festgestellt)<sup>2)</sup>, im trockenen Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, Erhitzung, indem das entweichende Brom wiederum in Ammon aufgefangen, die titrimetrisch bestimmte Menge vom Gewichtsverlust der Substanz abgezogen und so die Krystallessigsäure erhalten wurde.

Es folgte nun die Bestimmung des Gesamtbroms<sup>3)</sup> und schliesslich die Verbrennung.



1) Eine Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die Substanz ist wohl ausgeschlossen, da man Ammon neben Brasilin damit direct titriren kann.

2) Diese Temperatur darf jedenfalls als zur Austreibung aller Krystall-essigsäure genügend betrachtet werden. Der benutzte Apparat ist anbei schematisch skizzirt.

3) Die Gesamtbrombestimmung geschah zuweilen im geräumigen Platin-tiegel, wenn die Substanz ohne Entwicklung flüchtiger Dämpfe sich zersetzte. Der Vorsicht halber haben wir die ersten Bestimmungen nach der üblichen Methode controllirt; im Uebrigen geschieht dieses ja auch durch die Uebereinstimmung der sonstigen, zahlreichen, analytischen Daten der Bromproducte.

## A. Derivate, welche an verdünntes Ammoniak kein Brom abgeben.

### 1. Monobrombrasilin.

Ein solches ist zuerst durch Bromirung des Tetracetylbrasilins und entsprechende Entacetylirung von Buchka und Erk dargestellt worden. Wir haben in der letzten Arbeit (l. c.) einen Monobromtetramethyläther bereitet. Es handelte sich zunächst darum, Beziehungen zwischen diesen und den Derivaten eben genannter Autoren zu finden. Die Reduction unseres Körpers mit Jodwasserstoffsäure führte augenscheinlich zu einem brasileinartigen Körper (des ausgeschiedenen Jods wegen), dessen Acetylverbindung gut krystallisirt, gelbe Eigenfarbe besitzt und trotz mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol unter Thierkohlezusatz beim Erwärmen ( $195-200^{\circ}$  C.) sinterte, eine Eigenheit, die wir bis nun bei allen, als Brasileine anzunehmenden Körpern beobachten konnten. Dagegen lieferte die Umwandlung des B. E.-Acetylderivats in den entsprechenden Methyläther um  $2-3^{\circ}$  C. höher schmelzende Krystalle (am gleichen Thermometer), welche sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (Befeuchtung) weniger rötheten und breitere Nadeln von Asbest- statt Seidenglanz vorstellten. Unter solchen Umständen verschieben wir vorderhand eine präcise Entscheidung, bis eine krystallographische Untersuchung vorliegen wird.

### 2. Dibrombrasilin.

Ein weiteres Brom-Derivat des Brasilins, das Dibrombrasilin, liess sich gewinnen, indem man unter Anwendung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Brasilin in Eisessig die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang fortsetzte, während welcher die zuvor kirschrothe Färbung der Flüssigkeit einer lichtbraunen Platz machte und ein grosser Theil des nachher zu besprechenden Tribrombrasilins auskrystallisirte. Aus den Mutterlaugen des letzteren, welche einen Zusatz von Schwefliger Säure erfahren hatten, krystallisirte in blassrothen Blättchen das Dibrombrasilin. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe aus wenig Wasser unter Zusatz von Schwefliger Säure und Aufkochen mehrmals umkrystallisirt, wobei die Substanz theilweise schmilzt zu einem braunen Harz, das sich allmählich löst. Auf diese Weise gereinigt, stellte der Körper fast weisse Blättchen dar, welche bei  $150^{\circ}$  sintern und unter Entlassung des Krystallwassers zwischen  $170-180^{\circ}$  zu einer klaren, rubinrothen Masse schmelzen. Es ist leicht oxydirbar und man erhält es nur in geringen Mengen. Die Lösungsnuance in Alkalien steht zwischen der des Brasilins und der des gleich zu erwähnenden Tribrombrasilins. Im Gegensatz zu Liebermann's und Burg's amorphem Dibrombrasilin ist das unsere schön krystallisirt.

Wir trockneten zunächst bei 100° C. Die Analyse stimmte auf ein Dibrombrasilin mit 2 aq.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + 2 \text{ aq.}$
C	39.86	40.00 pCt.
H	3.33	3.33 »

Wir erhitzen demnächst auf 110° C. Wir fanden alsdann noch  $\frac{1}{2}$  aq.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + \frac{1}{2} \text{ aq.}$
C	41.55	42.38 pCt.
H	3.01	2.87 »

Das bei 110° erwärmte Präparat wurde nun auf 130° C. gebracht und die Gewichtsabnahme bestimmt. 0.1775 g verloren 0.0042 g. Berechnet für  $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + \frac{1}{2} \text{ aq.}$  ergibt 1.99 pCt. =  $\frac{1}{2}$  aq., gefunden 2.36 pCt. Um den letzten Zweifel noch zu beseitigen bestimmten wir in dem bei 130° getrockneten Rest das Brom möglichst genau.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_3$
Br	35.95	36.04 pCt.

Es lag also entschieden Dibrombrasilin vor, welches sein Krystallwasser bei 130° C. verliert.

Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid in üblicher Weise stellten wir die Acetylverbindung des Dibrombrasilins dar, welche in Alkohol schwer löslich ist und nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Merkwürdigerweise sank dabei der Schmelzpunkt von 220° C. auf 185° C.<sup>1)</sup> und blieb hier constant. (Aufnahme von Krystallwasser?) Die Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_{16}H_8Br_5O_3 (C_2H_3O) 4 + 2 \text{ aq.}$	Gefunden
C	44.44	44.50 pCt.
H	3.70	3.44 »
Br	24.69	24.40 »

Die Verbrennung, wie die Brom-Bestimmung wurde vorgenommen mit exsiccatorrocknem Material und enthält so der Körper zwei aq. Eine Triacetylverbindung ohne aq. würde ganz abweichende Werthe liefern.

### 3. Tribrombrasilin.

Zur Bereitung des oben erwähnten Tribrombrasilins lässt man Brom in Eisessig gelöst auf eine Eisessiglösung des Bra-

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte von Tribromresorcin und dessen Monomethyläther (104 und 104 resp. 99°) verhalten sich ähnlich wie die des Dibrombrasilins und dessen Trimethyläther.

silins in dem Verhältniss von sechs Atomen des ersteren auf ein Molekül des letzteren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, giesst in viel kaltes Wasser, worauf eine reichliche Abscheidung orangefarbener Flocken stattfindet, welche sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach Zusatz von Schwefliger Säure bis auf eine kleine Menge, die als rothbraunes Harz auf der Oberfläche schwimmt, in schwere, sandige, schwach fleischfarbene Krystalle umwandeln. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte werden die Krystalle gesammelt und zweimal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von ein wenig Schwefliger Säure umkrystallisirt; man erhält so eine Ausbeute von 20 pCt. des angewandten Brasilins. Im Gegensatz zu dem Dibrombrasilin ist die Verbindung in Wasser, auch in siedendem so gut wie unlöslich; Alkalien nehmen es mit schön violetter Farbe auf, während das Brasilin sich ponceauroth darin löst. Das Product bräunt sich ohne zu schmelzen bei 197—200° C.

Die Verbindung ergab, exsiccator trocken analysirt:

	Berechnet für $C_{16}H_{11}Br_3O_3$	I.	II.
C	36.71	37.76	36.57 pCt.
H	2.10	2.66	2.28 »

Die Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitet schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich, bei 195° C.. Unser Tribrombrasilin ist daher verschieden von dem Buchka'schen, (d. Ber. XVIII, S. 1140) dessen Acetylverbindung bei 147° C. schmilzt.

Für die Acetylverbindung ergab sich:

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	40.68	39.98 pCt.
H	2.62	2.78 »

Durch längeres Erhitzen auf schon angegebene Weise erhält man dass vierfach acetylrte Product. Schmelzpunkt 263° C. Ueberaus schwer in 98 pCt. Alkohol löslich.

Um eine rasche Verseifung behufs quantitativer Bestimmung der Acetylgruppen zu erzielen, setzen wir, der besseren Benetzung halber, beim Kochen mit wenig starker Natronlauge, etwas Alkohol zu. Dadurch tritt sehr rasch die gewünschte, vollkommene Zersetzung ein und dass zurückgebildete Brasilin wird nur sehr wenig angegriffen.

$C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_3$	erfordert 26.19 pCt. Essigsäure	Gefunden
$C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_4$	» 34.73 »	» 34.63 pCt.

B. Derivate welche an verdünntes Ammoniak Brom abgeben und brasilienartiger Natur zu sein scheinen (siehe das Fragezeichen).

Tetrabrombrasilin (Tribrombrasilienmonobromid)<sup>1)</sup> [?]:

Sowohl bei Anwendung von 2 wie 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Brasilin in Eisessig bildet sich dieser Körper nach mehrmaligem, kurzem Aufsieden, welcher in orangefarbenen Krystallen anschießt und in einer Ausbeute von 14—15 pCt. vom angewandten Brasilin erhalten wird. Wir haben von dieser Substanz, die wir nicht umkrystallisieren konnten, nach dem Eingangs erörterten Verfahren zwei Analysen ausgeführt und zwar mit Material verschiedener Bereitung:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{16}H_8Br_4O_5 + \frac{1}{3}Ac.$ ( $C_{19}H_{14}Br_4O_6 = 692$ )	$C_{16}H_8Br_4O_5 + 2Ac.$ ( $C_{20}H_{16}Br_4O_9 = 722$ )	I.	II.	III.
C . . . . .	33.04	33.33	34.93	34.98	—
H . . . . .	2.03	2.22	2.42	2.57	—
Br (Gesamtbrom) . . . . .	46.38	44.44	46.71	46.27	—
Br (aspaltbar) . . . . .	11.60	11.11	13.67	14.19	14.42
Essigsäure (durch $NH_3$ abgespalten) 13.04	16.66	16.66	11.35	12.33	12.26
O . . . . .	18.50	19.95	—	—	—

Die etwas zu niedrig gefundene Essigsäure bedingt nach unserem Verfahren stets ein entsprechendes Plus an Brom. Die Ursache des zu hoch gefundenen Kohlenstoffs vermögen wir augenblicklich nicht anzugeben. Dieses Derivat giebt, wie gesagt, ein Atom Brom an verdünntes Ammon, in welchem es sich mit rein violetter Farbe löst, ab.

<sup>1)</sup> Fragezeichen nur bei Verbindungen deren Analyse keine Entscheidung gestattet.

Die zwei Verbindungen, deren Formel wir für festgestellt erachten, sind:

I. Hexabrombrasileïn (Tribrombrasileïntribromid), mit drei, an verdünntes Ammon abgegebenen Bromatomen. Dasselbe ist, wie schon eingangs berichtet wurde, identisch mit dem seiner Zeit von uns vorläufig als Pentabrombrasilin angesehenen Derivat (l. c.).

Zu seiner Bereitung löst man 5 g Brasilin in 100 g Eisessig, filtrirt durch Glaswolle, setzt in's Sieden und fügt schnell hintereinander 25 g mit ebensoviel Eisessig verdünntes Brom hinzu. Nach dem Bromzusatz wird noch eine halbe Minute gekocht und dann erkalten gelassen. Man findet dann eine reichliche Krystallisation angeschossen, welche abgesaugt und mit Eisessig gut ausgewaschen wird. Ausbeute etwa gleiche Menge wie das in Arbeit genomene Brasilin. So erhält man braunrothe, schöne, grosse, glänzende, spiessige Krystalle von durchaus einheitlichem Habitus. Bringt man im Schmelzröhrchen mit Jodkaliumstärkepapier zusammen, so wird durch dieses erst bei 170—180° C. deutliche Entwicklung von Brom angezeigt. Aus Perchloräthylen  $C_2Cl_6$  lässt es sich, wenn auch nur in sehr geringer Menge ohne Zersetzung umkrystallisiren. Durch Behandeln mit Wasser oder Alkohol tritt eine Zerlegung des Körpers ein, indem sich Brom, bezw. Bromwasserstoffsäure abspaltet. Ein Gleiches bewirkt verdünntes Ammoniak unter Lösung des grösseren Theiles mit tiefvioletter Farbe. Die nach dem oben erörterten Schema angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

Die Trocknung des über Aetzkalk getrockneten Präparats im Wasserstoffstrom:

I. Bei 80—90° C.	0.3800 g Subst. verl.	0.0100—0.003 g Br = 0.0070 g $\bar{A}c$ .
II. Bei 110° C.	0.3800 g Subst. verl.	0.0425—0.0057 g Br = 0.0368 g $\bar{A}c$ .
III. Bei 192° C.	0.3800 g Subst. verl.	0.0437—0.0327 g Br = 0.0110 g $\bar{A}c$ .
IV. Bei 192° C.	0.3800 g Subst. verl.	0.0078—0.0088 g Br = 0.0110 g $\bar{A}c$ .
	0.3800 g Subst. verl.	0.1040—0.0502 g Br = 0.0548 g $\bar{A}c$ .
Summa	0.3800 g Substanz verloren	0.0548 g $\bar{A}$ = 14.42 pCt. $\bar{A}$ und 0.0502 g Br = 1321 pCt. Br.

Zweiter Trocknungsversuch:

I. Bei 192° C.	0.2921 g Subst. verloren	0.0838 — 0.0419 g Br = 0.041 $\bar{A}c$ .
II. Bei 192° C.	0.2921 g Subst. verloren	0.03345—0.03641 g Br. — 0.07831 g Br. 0.041 g $\bar{A}c$ .
Wiederum verloren	0.2921 g Substanz	0.0419 g $\bar{A}$ = 14.34 pCt. und 0.07831 g Br = 26.81 pCt. Br.

Beide Male ergab der Versuch, dass die Temperatur 192° C. vollständig zur Entfernung jeden Essigsäuregehaltes genügte; auch die durch Ammon abspaltbare Essigsäure wurde zu 14.83 pCt., beziehentlich zu 15.99 pCt. gefunden. Die Verbindung, welche, von verschied-



denen Darstellungen herrührend, analysirt wurde, verlor lufttrocken theils über Chlorzink, theils in anderen Partien über Aetzkalk getrocknet, wiederholt 8.10 pCt., 7.71 pCt., endlich als genauest ermittelt 6.37 pCt. und zwar als 1 Molekül Essigsäure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur, am Geruch merklich, entweicht. Diesen Gehalt an Essigsäure hatten wir bei der pag. 3016 (diese Berichte XXI) aufgeführten Verbindung bei 40—80° C. nahezu ausgetrieben (siehe Einleitung) und als Wasser angesehen. Die übrigen zahlreichen Analysen ergeben aus der grossen Zahl der ermittelten Constanten mit voller Sicherheit die oben aufgestellte Formel.

	Gefundene Werthe				IV. (l. c.)	Berechnet für $C_{16}H_6Br_6O_5 + 2 \bar{A}$ a) für ein Brasilin b) für ein Brasilin ( $C_{20}H_{16}Br_8O_8 + 880$ ) ( $C_{20}H_{14}Br_6O_8 = 878$ )
	I.	II.	III. (S. 3016 l. c.)	IV. (l. c.)		
C. . . . .	26.82	26.92	26.85	26.62	27.27	27.33 pCt.
H. . . . .	1.86	1.70	2.04	1.77	1.82	1.59 »
Br (Gesammthrom . . . . .)	54.39	56.11	57.51	56.08	54.54	54.67 »
Br (durch $NH_3$ abspaltbar . . . . .)	24.89	26.89	21.20 1)	22.00 1)	24.79	18.18 pCt. für 2 Br 27.17 » » 3 Br 36.27 » » 4 Br
$\bar{A}$ (durch $NH_3$ abgespalten . . . . .)	14.83	15.99	—	—	—	—
$\bar{A}$ (durch Trocknung bestimmt . . . . .)	11.55	11.78	12.73	—	—	13.64
$\bar{A}$ (über Aetzkalk bzw. Chlorzink entwichen)	14.42	14.34	—	—	—	13.67 »
$\bar{A}$ (über Aetzkalk bzw. Chlorzink entwichen)	8.1	7.71	6.37	—	—	6.39 pCt. ber. für $(C_{16}H_6Br_6O_5 + 2 \bar{A}) + \bar{A}$ .

zuweilen wird nur  $1/2 \bar{A}$  über  $ZnCl_2$  abgegeben (berechnet 3.20 pCt., gefunden 3.82 pCt.

1) Aeltere ungenaue Bestimmungen mit noch nicht genügend ausgebildeten Verfahren.

Es sind bei der Berechnung alle Bromatome substituirt angenommen, was mit der Analyse übereinstimmt. Dieselbe zeigt hier ausserdem deutlich den Austritt von zwei weiteren Wasserstoffen ohne Bromsubstitution, also dass wir es hier mit einem Brasilein zu thun haben.

II. Octobrombrasilien (Tetrabrombrasilientetrabromid).

Es lässt sich mit einer Ausbeute von 120—130 pCt. des angewandten Brasilins gewinnen, wenn man auf 5 g des letzteren, in 100 g Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt, 50 g mit gleich viel Eisessig verdünntes Brom einwirken lässt und zwar mit der Vorsicht, dass man das Kochen nach dem Zusatz des Broms nur eine Minute fortsetzt. In der erkalteten Lösung ist eine reichliche Krystallisation angeschossen, welche in derselben Weise, wie beim vorigen Körper beschrieben, gesammelt wird. Die so erhaltenen Krystalle sind kleiner, zeigen ein völlig einheitliches Aussehen und zeichnen sich durch eine lebhaft rothe Farbe gegenüber der braunrothen des Hexabrombrasilieus aus. Verhalten gegen Wasser, Alkohol und gegen verdünntes Ammon wie der letztgenannte Körper, nur löst er sich in Ammon mit braunvioletter und nicht mit violetter Farbe und giebt beim Erwärmen an dieses Lösungsmittel so viel Brom ab, als vier Atomen desselben entsprechen. Zum Unterschied von Hexabrombrasilien lässt das Octobrombrasilien bereits bei 130—140° C. reichlich Brom entweichen, wie es die intensive Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers im Schmelzröhrchen deutlich zu erkennen giebt. Die nun folgenden Analysen bestätigen seine Auffassung als Octobrombrasilien (Tetrabrombrasilientetrabromid).

	Gefundene Werthe			Berechnet für $C_{16}H_4Br_8O_5 + 2\bar{A}$ für ein Brasilein ( $C_{20}H_{12}Br_8O_5 = 1036$ )	
	I.	II.	III.	für ein Brasilein ( $C_{20}H_{14}Br_8O_5 = 1038$ )	23.16 pCt.
C . . . . .	23.81	23.84	— pCt.	23.12	1.15 >
H . . . . .	1.44	1.27	— >	1.35	61.68 >
Br (Gesamtbrom) . . . . .	62.48	62.35	— >	61.65	— >
Br (abspaltbar) . . . . .	32.69	34.58	31.31 >	30.82 (für 4 At. Brom ber.)	— >
$\bar{A}$ (mit $NH_3$ abgespalten) . . . . .	10.40	11.09	— >	{ 38.53 (> 5 > > )	— >
$\bar{A}$ (durch Trocknen) . . . . .	12.43	—	— >	11.53	11.58 >

### III. Nonobrombrasilein (Tetrabrombrasileinpentabromid?).

Ein vierter Körper dieser Reihe lässt sich gewinnen, indem man in der Bereitung genau so verfährt wie bei der Darstellung des Octobromides, jedoch das Kochen eine Viertelstunde lang fortsetzt; im Uebrigen verfahren wir wie vorhin und ist auch die Ausbeute die gleiche. Der gut krystallisirte Körper ist rothbraun gefärbt und zeigt das gleiche Verhalten gegenüber Lösungsmitteln wie das Octobromid; nur löst er sich mit tief brauner Farbe zum grösseren Theil in verdünntem Ammon und hat diese Lösung einen entfernten Stich ins Violette. Wir gelangten zu folgenden analytischen Werthen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{16}H_5Br_9O_5 + \bar{A} = C_{16}H_9Br_9O_7 = 1057$ (Ein oder zwei Brom scheinend addirt zu sein)
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C . . . . .	20.49	20.30	—	pCt.			20.43 pCt.
H . . . . .	1.92	1.31	—	„			0.85 „
Br (Gesamtbrom)	66.66	67.15	67.52	„			68.12 „
O . . . . .	—	—	—	„			10.59 „
							<u>99.99 pCt.</u>
Br (durch $NH_3$ abspaltbar)	42.95	40.43	41.07	38.26 <sup>1)</sup>	40.44 <sup>1)</sup>	38.28 pCt. <sup>1)</sup>	{ 37.84 pCt. Ber. für 5 At. Brom. 45.41 „ „ „ 6 „ „
$\bar{A}$ (durch $NH_3$ abspaltbar)	8.38	7.72	6.66	6.67	6.27	—	{ 5.68 „
$\bar{A}$ (durch Trocknen)	5.5	—	—	—	—	—	„
$\bar{A}$ (über Aetzkalk entwichen)	5.63	—	—	—	—	—	{ 5.37 „ } Berechnet für $(C_{16}H_5Br_9O_5 + \bar{A}) + \bar{A}$ .

<sup>1)</sup> Genaueste und zuverlässigste Werthe.

Die erhaltenen Werthe stimmen mithin am besten auf ein Nonobrombrasilin +  $\bar{A}$  (getrocknet), auch ist es ziemlich sicher ausgeschlossen, dass ein Decabrombrasilin oder aber das Gemisch eines solchen mit Octobrombrasilin vorliegt<sup>1)</sup>. Es werden 5 Brom abgepalten.

Gegen Zinkstaub in Eisessiglösung verhält sich dieser Körper wie die beiden vorhergehenden und sollen die Reductionsproducte, beziehentlich die Acetylverbindungen aller vier Körper dieser Reihe unter einander verglichen werden. Hervorheben wollen wir noch, dass es gelang, aus dem Reductionsproduct des Octobromides durch Bromirung in Eisessig wieder zurück zu gelangen zu Octobrombrasilin, welches wir in den rothen Kryställchen und in dem Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier wieder erkannten.

Bemerkenswerth ist es, dass bei dem Trocknen der drei letzteren Glieder dieser Reihe — Tetrabrombrasilin (mit durch  $\text{NH}_3$  abspaltbarem, einem Brom) haben wir hierauf noch nicht untersucht — sei es im trocknen Luft- oder sei es im trocknen Wasserstoffstrom, alles entweichende Brom nicht als solches, sondern von vornherein und ausschliesslich als Bromwasserstoffsäure entwich, wie es vorgelegtes blaues Lacmuspapier durch Röthung, nicht Bleichung, deutlich zu erkennen gab. Dabei tritt fast immer Cantharidenglanz auf.

### 3. Nachträgliches zur Oxydation des Brasilins.

Zunächst haben wir reines Resorcín in alkalischer Lösung der Einwirkung von Luft unterworfen, ohne zu einem ähnlichen Product wie beim Brasilin zu gelangen. Sodann ist es uns gelungen, mit höchster Wahrscheinlichkeit eine bekannte Substanz aus den Rückständen des oxydirten Brasilins zu isoliren. Säuert man nach der Ausschüttelung mit Natriumbicarbonatlösung diese, die dunkelbraun gefärbt, an, zieht mit Aether aus, verdunstet denselben und lässt den syrupdicken Rückstand längere Zeit im Exsiccator stehen, so scheiden sich innerhalb des ersteren allmählich makroskopische, lange, weisse

<sup>1)</sup> Bei Feststellung der Formeln aus den Analysenzahlen bedienen wir uns folgender einfacher Gleichungen, unter der Voraussetzung, dass bei der Bromirung die Kohlenstoffatomzahl ungeändert bleibt. Ist  $x$  der procentische Gehalt am Kohlenstoff der Verbindung + Eisessig,  $s$  der procentische Gehalt an diesem,  $z$  der an Gesamtbrom und bedeutet  $m$  die Zahl der in der Formel enthaltenen Krystallessigsäuremoleküle,  $n$  der Brommolekel, so ist

$$1. m = \frac{3.2 \cdot s}{x - 0.4 \cdot s}; \quad 2. n = \frac{(2.4 + 0.3 m) z}{x};$$

$$\text{oder auch } m = \frac{286 \cdot s}{60 [100 - (z + s)]}; \quad n = \frac{286 \cdot z}{79 [100 - (z + s)]}$$

strahlenförmig gruppirte Nadeln ab, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Wir isolirten dieselben durch vorsichtiges Uebergießen mit kleinen Mengen kalten Wassers, worin sich der Syrup zuerst löst, pressten ab und trockneten. Die Substanz schmolz so unter Aufschäumen bei 206° C. Nimmt man die zuletzt beobachtete Erscheinung als Abgabe von Kohlensäure an, rechnet dazu das Aufbrausen mit Bicarbonat, die dunkelrothe Färbung mit Eisenchlorid, die Nichtfällung mit Bleizucker, so ist kaum eine andere Annahme möglich, als dass hier eine Resorcincarbonsäure vorliegt, welche die Stellung (COOH:OH:OH = 1:2:4) besitzt, nach Brunner und Sennhofer direct aus dem Resorcin gewonnen werden kann und von Benedict aus Morin durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten wurde. Leider war nicht Material genug zur Verbrennung vorhanden, doch wird es sicher gelingen, mehr davon zu gewinnen. Was nun das erste Oxydationsproduct des Brasilins, des Brasileïn, betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass zwischen diesem und unserer neuen sauren Verbindung noch Zwischenstufen existiren, und Resorcin und die oben erwähnte Resorcincarbonsäure die Endglieder der Oxydation bilden. Das Studium des Oxydationsprocesses glaubten wir zunächst mit einer genaueren Untersuchung der Brasileïne selbst beginnen zu sollen. Demzufolge wurde sowohl das nach Erdmann und Schulze darstellbare (Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Brasilinlösung) als auch das zuletzt von Buchka und Erk beschriebene (Oxydation mit Salpetersäure in ätherischer Lösung) in möglichster Reinheit bereitet. Die beiden Brasileïne ergaben, als sie kurze Zeit bei 110° getrocknet wurden:

Zahlen erhalten:

I. Brasileïn nach dem Ammoniakverfahren.

	Hummel u. Perkin <sup>1)</sup>		Schall u. Dralle	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> + aq.
	I.	II.		
C	63.78	63.57	63.79	63.57 pCt.
H	4.50	—	4.79	4.63 »

II. Brasileïn nach dem Salpetersäureverfahren.

Schall u. Dralle		
C	63.40	63.57 pCt.
H	4.33	4.63 »

Buchka und Erk <sup>2)</sup> geben an, dass schon bei 100° C. das Krystallwasser aus dem Erdmann'schen Brasileïn entweicht, jedenfalls muss längere Zeit getrocknet werden, bei dem Buchka-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2343.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1142.

Erk'schen Brasileïn muss sogar sehr lange auf  $130^{\circ}$  C. erhitzt werden. Für dieses Präparat wasserfrei wurde erhalten von:

	Buchka u. Erk <sup>1)</sup>		Schall u. Dralle	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5$	Für wasserfreies Brasileïn nach Erdmann und Schulze von Hummel und Perkin <sup>2)</sup>
	I.	II.			
C	67.67	67.47	65.49	67.60	67.60 pCt.
H	4.88	4.58	4.37	4.23	4.22 »

Der zu geringe Kohlenstoffgehalt unseres Präparates rührt von ungenügender Trocknung her.

Auch liess sich im Trockenschrank bei längerem Erhitzen an dem Buchka-Erk'schen Brasileïn schliesslich eine Gewichtsvermehrung durch Sauerstoffaufnahme nachweisen. Wir bewerkstelligten daher in dem schon Eingangs skizzirten Apparat im Kohlensäurestrom die Operation sowohl an möglichst reinem Präparat nach Erdmann-Schulze, wie nach Buchka-Erk. Vorher wurde bei  $100^{\circ}$  bis zur annähernden Gewichtsconstanz erwärmt und erst dann bei ca.  $140^{\circ}$ . In letzterem Falle ergab sich beidemal ein Wasserverlust von 5.74 und 5.30 pCt.

I. 0.1741 g verloren 0.0100 g. und 0.3377 g verloren 0.0180 g, während der Abgabe von 1 Mol. Wasser seitens 1 Mol. Brasileïn 5.96 pCt. entspricht.

Zunächst haben wir die Reductionsfähigkeit beider Brasileïne geprüft und zwar in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub in der Wärme und mit Natronlauge und Zinkstaub in der Kälte. Für beide Methoden sind die Ergebnisse gänzlich verschieden. Nach der ersteren erhält man Körper, welche entschieden den Charakter von Leukoverbindungen zeigen und ausserdem die Tendenz der Reoxydation, welche bei dem Erdmann-Schulze'schen Brasileïn deutlich grösser im feuchten Zustande bezeichnet werden muss, als bei dem Buchka-Erk'schen. (Aethert man aus, so beobachtet man bei ersterem grünliche Fluorescenz.) Bei Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub gehen aber beide Brasileïne in in Wasser lösliche, süss schmeckende, die Brasilin-Eisenreaction gebende Substanzen über. Nur scheint hier bei dem Buchka-Erk'schen Brasileïn <sup>3)</sup> das grössere Reoxydationsbestreben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1142.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2343.

<sup>3)</sup> Die Reduction erfolgt unter einer bestimmten Concentration der Natronlauge nicht mehr. Zweckmässig überschüttet man die Lösung in letzterer mit etwas Aether und zwar im Reagensglas, nachdem vorher Zinkstaub zugefügt und geschüttelt wurde. Die beendigte Reduction erfordert bei Kühlung directes Ansäuern unter dem Aether und Ausziehen mit demselben, Abgiessen des letzteren und Verdunstenlassen. Im Fall des ungetrockneten Schulze-Erdmann'schen Brasileïns hält das im Aether enthaltene Wasser das Reductionsproduct in Lösung. Es fällt aber bei Zusatz von feingepulvertem Kochsalz

zu herrschen. (Es tritt nun hier beim Ausäthern die grünliche Fluorescenz ein.) Diese Vorgänge erweckten in uns die Vorstellung, dass die Brasileine ein höheres Molekulargewicht besäßen als das Brasilin. Wir suchten daher, um wenigstens einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen — schon Hummel und Perkin <sup>1)</sup> kamen auf ähnliche Ideen —, die Raoult'sche Methode anzuwenden. Wir haben das gleich zu erwähnende Acetylbrasilein in Eisessig gelöst, konnten aber brauchbare Zahlen nicht erhalten. Die Brasileine lösen sich im Phenol, doch scheint dabei allmählich eine Veränderung der Lösungsfarbe Platz zu greifen und mit ihr eine Abnahme der für das Molekulargewicht erhaltenen Zahlen. Mit dem Beckmann'schen Apparat und Thermometer in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  getheilt ergab sich:

Procentgehalt an gelöster Substanz	Erniedrigung beobachtet	Moleculargewicht gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_5 = 284$ $2(C_{16}H_{12}O_5) = 568$
0.405	a. 0.07	440	
—	b. 0.09	342	
0.940	a. 0.23	311	
—	b. 0.27	265	
—	c. 0.28	255	

Somit scheint in der That in verdünnter Lösung eine Art Doppelmolekül vorhanden zu sein, doch müssen jedenfalls noch andere Beweise erbracht werden.

Die Acetylierung des Erdmann-Schulze'schen Brasileins wurde zuerst vorgenommen, und zwar mit Acetylchlorid im Einschmelzrohr und Essigsäureanhydrid bei  $130^{\circ}$  C. Es wurde längere Zeit erhitzt und erhielten wir nach dem Ausfällen mit Wasser und kurzen Erwärmen damit ohne Weiteres aus Alkohol leicht krystallisirbare Körper, die aber verschieden gefärbt waren, aus Essigsäureanhydrid braun, aus Acetylchlorid schwarzgrün. Die directe Bestimmung der Acetylgruppen haben wir so vorgenommen, dass mit wenig starkem Alkali rasch zersetzt und im Dampfstrom, nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure, die Essigsäure übergetrieben wurde. Wir ersehen nachträglich, dass aus, unseren ähnlichen, Gründen eine fast gleiche Methode zuerst von Erdmann und Schulze (Ann. d. Chem. und Pharm. 216, 232) später von Buchka und Erk (l. c.) Benutzung erfuhr. Wir überzeugten uns vorher, dass bei den angewandten Reagentien 1. reines Brasilein kein saures Destillat lieferte; 2. eine zu-

und Verreiben mit dem Glasstab sofort in der für Brasilin charakteristischen Weise aus. Bei dem Buchka-Erk'schen Brasilin ist das Verhalten in dieser Beziehung anders, obwohl kein Zweifel bestehen kann, dass man es hier mit einem dem Brasilin sehr ähnlichen Körper zu thun hat. Eine Entscheidung steht noch aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2343.

gesetzte Menge von Essigsäure (3.16 ccm Barytlösung äquivalent) unter den späteren Versuchsbedingungen 3.08 ccm erforderten, also hinreichend genaue Zahlen. Was von den angeführten Autoren, die allgemeine Anwendbarkeit der Methode betreffend, gesagt wird, können wir bestätigen (siehe auch Tribromtetracetylbrasilin, diese Mitthlg.).

Acetylierungsproduct mit Acetylchlorid. Dasselbe ergab auf ein tetracetyliertes Brasileïn stimmende Zahlen. Kochte man aber mehrmals mit Wasser aus, so deutete die Analyse unzweifelhaft auf eine triacetylierte Substanz. Die Resultate erklären sich am besten durch Annahme eines triacetylierten Brasileïns plus 2 Moleküle Krystall-essigsäure, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser entfernt werden.

Es würden an Procenten Essigsäure liefern:

Mono-	Di-	Tri-	Tetracetyl-Brasileïn.	Triac.-Bras. + 2 $\bar{A}$
18.40	32.61	43.90	53.14	56.60 pCt.

Gefunden

Acetyl-Prod. aus Acetylchlorid:

I.	II.
57.84	59.51 pCt.

Nach dem Austrocknen mit Wasser:

I.
46.56 pCt.

Acetylierungsproduct mit Essigsäureanhydrid. Hier glauben wir gleichfalls ein Triacetylproduct erzielt zu haben. Der Analogie nach mit dem soeben erwähnten zu schliessen, scheinen 2 Moleküle mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid sich zu verbinden und wird dies gestützt durch die uns auffallende Entwicklung des Geruches nach Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Auch deutet die vorgenommene Verbrennung darauf hin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_5(C_2H_3O)_4$ = $C_{24}H_{20}O_9$	Berechnet für $2[C_{16}H_9O_5(C_2H_3O)_3]$ + $C_4H_6O_3 = C_{48}H_{44}O_{19}$
C	62.92	63.71	62.43 pCt.
H	4.71	4.42	4.76 »

Die directe Bestimmung der Acetylgruppen liefert ebenfalls keine vollkommen sichere Entscheidung:

Tetracetyl-Brasileïn	Triacetyl-Brasileïn + $\frac{1}{2}(C_4H_6O_3)$	Gefunden
53.14	51.94	54.11 pCt.

Bezüglich der Addition von Essigsäureanhydrid kommt schon C. Liebermann bei der Acetylierung von Chrysophanhydranthron zu gleichen Schlüssen (diese Berichte XXI, 439). Dass mehr als 2 Acetylene in die Brasileïn-molekel eingetreten, spricht nur dafür, dass wohl zwei Chinonsauerstoffatome darin vorhanden sein mögen. Denn erstens vermag das gewöhnliche Chinon sowohl mit Chloracetyl als auch mit



Essigsäureanhydrid und mit letzteren neben entwässertem essigsaurem Natron substituirte und nicht substituirte Diacetate zu bilden (E. Schulz, diese Berichte XV, 683; Saarauw, Ann. 209, 129, und diese Berichte XII, 680; Hesse, Ann. d. Chem. u. Pharm. 200, 240); zweitens erhielt Buchka aus Gallein, indem er zwei Hydroxyle vermuthen durfte, ein Tetracetyl- resp. Tetrabenzoylderivat und schloss daraus gleichfalls auf Chinonsauerstoff. Dass aber zwei freie Hydroxyle im Brasilin zur Brasileinbildung genügen, das wird schon dadurch wahrscheinlich, dass es gelungen, neben den bereits publicirten Methylirungsproducten ein drittes, allerdings bis jetzt in sehr geringer Menge, zu erhalten, welches Färbung an der Luft zeigt und seiner Entstehung nach den Dimethyläther vermuthen lässt. Dass drei Hydroxyle zur Brasileinbildung nothwendig, ist unwahrscheinlich. Eins aber genügt nicht, wie wir bereits nachgewiesen.

### 1. Zusammenfassung.

Wir haben zunächst das Moleküllgewicht des von uns bereiteten Brasilintetramethyläthers nach Raoult festgestellt. Dieser wie der ebenfalls neue Trimethyläther zeigen neben den Acetylverbindungen die phenolartige Natur der vier Brasilinsauerstoffatome. Als Zwischenproduct ein Trimethylätheracetylbrasilin.

Es ist uns ferner geglückt, zwei Monobrombrasiline wahrscheinlich zu machen (ein neues von uns neben dem Buchka-Erk'schen), im Gegensatz zu dem Liebermann-Burg'schen amorphen Dibrombrasilin ein schön krystallisirtes zu erhalten und mit Sicherheit ebenfalls ein neues dem bisher bekannten (von Buchka-Erk) isomeres Tribrombrasilin nachzuweisen.

Alle diese Körper dürfen als ungefärbt bezeichnet werden, sobald aber abspaltbares Brom in den Brasilinkern eintritt, entstehen durchweg (soweit unsere Beobachtungen reichen) gefärbte Derivate.

Weitergehend wurde nun eine Reihe interessanter höher bromirter Brasileine entdeckt, die sich durch directe Bromirung aus Brasilin in Eisessig bilden, einen grossen Theil ihres Broms an verdünntes Ammon und überhaupt beim Erwärmen und bei der Reduction in saurer und alkalischer Lösung abzugeben vermögen und die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Krystallessigsäure anzuschliessen, welche sie theils beim Stehen an der Luft, theils beim Erwärmen auf höhere Temperatur abgeben. Zwei davon, das Hexa- und Octobrombrasilin, sind zweifellos in der Formel sicher gestellt, weniger das Tetra- und das Nonobrombrasilin. Die meisten dieser Derivate scheinen sich von einem Tribrombrasilin abzuleiten, an dessen Stelle aber bei der Reduction nur Tribrombrasilin oder eine dem ähnliche Substanz auftritt.

Während die ursprünglichen (Brombrasileine) sich ohne Zersetzung bisher nicht umkrystallisiren liessen, sofern man vom Aethylenperchlorid absieht, welches mit Erfolg für das Hexaproduct verwandt wurde, geschieht dieses mit Leichtigkeit bei den Acetylreductionsproducten der letzteren Art Körper.

Der Tetramethyläther liefert ein ähnliches Brom abspaltendes Tetrabromproduct, welches aber Erwärmung bis auf  $137^{\circ}$  C. ohne Zersetzung verträgt.

Schliesslich haben wir eine, saure Eigenschaften zeigende, bei genau  $271^{\circ}$  C. schmelzende Verbindung beim Durchleiten von Luft aus Brasilin in alkalischer Lösung gewinnen können. Wir legten derselben vorläufig als Analysenausdruck die Formel  $C_{20}H_{14}O_9$  bei, welche noch besser vielleicht durch  $C_{16}H_{10}O_7$  ersetzt werden könnte. Umsetzungen und Bestimmungen des Molekülgewichtes werden entscheiden. Zuletzt aber haben wir noch ausser dieser Substanz die Entstehung von Orthoparadioxybenzoësäure:  $COOH:OH:OH = 1:2:4$  (unsymmetrische Metadioxybenzoësäure,  $\beta$ -Resorcylsäure) höchst wahrscheinlich gemacht, welche beim Durchleiten von Luft durch alkalische Resorcinlösung, wie auch die vorhergehende Verbindung nicht entstehen. Dadurch auf ein genaueres Studium der Brasileine hingeleitet, zeigte es sich, dass, nach Vergleich mit den Analysenresultaten älterer Autoren und Bestätigung der angenommenen Formel, die Reduction in saurer Lösung leukoartige Verbindungen, die in alkalischer, mit Zinkstaub brasilinartige Körper, wenn nicht Brasilin entstehen liess <sup>1)</sup>. Es wurde nachgewiesen, dass vier Acetylgruppen (wenn nicht Anlagerung von einem Molekül Essigsäureanhydrid an zwei Moleküle Triacetylbrasilein bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid stattfindet) eintreten; bei der Acetylierung des Erdmann-Schulze'schen Brasileins bei Anwendung von Acetylchlorid aber bildet sich Triacetylbrasilein, welches mit 2 Molekülen Krystallessigsäure anschiess, die durch Auskochen mit Wasser entfernt werden.

## 2. Theoretische Schlüsse.

Dieselben ergeben sich naturgemäss aus den Bromirungs- und Oxydationsproducten, doch sollen dieselben erst noch weiter vervollständigt werden. — Die Arbeit wird fortgesetzt.

Zürich und Wädensweil, Juni 1889.

<sup>1)</sup> Namentlich bei dem Erdmann-Schulze'schen Brasilein ist dies so gut wie sicher.