

Ich ersuche daher die Fachgenossen, mir dieses Gebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich der hilfreichen Unterstützung des Assistenten am hiesigen Institute, Hrn. E. Sack, zu erfreuen, welchem ich dafür zu Dank verpflichtet bin.

Frankfurt a/M., im April 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

213. C. Schall und Chr. Dralle: Studien über das Brasilin. IV.¹⁾

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die in der letzten Abhandlung (diese Berichte XXII, 1553) beschriebenen Bromverbindungen mit durch Alkalien abspaltbarem Brom sind durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure oder Essigsäureanhydrid diesbezüglich enthalogenisirt und im zweiten Fall zugleich acetylirt worden. Viertelstündiges Erwärmen bis zum Kochen der zugesetzten Agentien genügt. Man erhält so aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirbare Substanzen, dunkelbraun bis hellbraun, mit Krystallwasser im durchschnittlichen Betrag von 1 Molekül verbunden, welches im Schmelzröhrchen unter eigenthümlicher, fadenartiger Zusammenziehung abgegeben wird. Trocknung im Kohlensäurestrom auf 140° C. für die Analyse.

Dibrommonacetylbrasileïn (aus Octobrombrasileïn). Dunkelbraunes Pulver.

Berechnet für:		Gefunden
a) $C_{16}H_9Br_2O_5(C_2H_3O)$	b) mit $\frac{3}{4}H_2O$	
C	43.22	—
H	2.52	—
H ₂ O	—	2.48
		43.65 pCt.
		2.95 «
		2.49 «

Dibromdiacetylbrasileïn (aus Hexabrombrasileïn). Dunkelbraunes Pulver. Entstand bei niedrigerer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer der Agentien als angegeben.

Berechnet für:		Gefunden
a) $C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2$	b) mit $1\frac{1}{2}H_2O$	
C	45.63	—
H	2.66	—
H ₂ O	—	4.88
		45.01 pCt.
		3.19 «
		4.31 «

¹⁾ Letzte Abhandlung: diese Berichte XXII, 1547.

Dibromtriäcetylbrasilein (aus Monobrombrasilein). Dunkelbraunes kaum krystallinisches Pulver. Wassergehalt von 45° C. ab bestimmt.

Berechnet für:			Gefunden
a) $C_{16}H_7Br_2O_5(C_2H_3O)_3$	b) mit $\frac{3}{4}H_2O$		
C	46.48	—	46.04 pCt.
H	2.84	—	3.63 «
H ₂ O	—	2.07	1.94 «

Dibromteträcetylbrasilein (aus Tetrabrombrasilein). Gelbbraunes, unter dem Mikroskop kaum krystallinisches Pulver.

Berechnet für:			Gefunden
a) $C_{16}H_6Br_2O_5(C_2H_3O)_4$	b) mit $1H_2O$		
C	47.21	—	47.90 pCt.
H	2.95	—	3.77 «
H ₂ O	—	2.87	2.80 «

Tribrombrasilein (aus Octobrombrasilein). Rothbraunes, kaum krystallinisches Pulver.

Berechnet für:			Gefunden
a) $C_{16}H_9Br_3O_5$	b) mit $1H_2O$		
C	35.62	—	35.95 pCt.
H	2.04	—	2.31 «
Br	44.53	—	46.98 «
H ₂ O	—	3.34	3.41 «

Tribromteträcetylbrasilein (aus Hexa- und Octobrombrasilein). Braunes, kaum krystallinisches Pulver.

Berechnet für:			
a) $C_{16}H_5Br_3O_5(C_2H_3O)_4$	b) mit $1H_2O$	c) mit $1\frac{1}{2}H_2O$	
C	41.78	—	— pCt.
H	2.48	—	— «
Br	34.83	—	— «
H ₂ O	—	2.54	3.70 «

Gefunden

	a) aus Hexa-	b) aus Octobrombrasilein	
C	41.33	41.33	pCt.
H	2.99	2.99	«
Br	—	34.70	«
H ₂ O	2.51	3.78	«

Die Polybrombrasileine lassen sich also sämmtlich in Di- oder Tribrombrasileine, bezw. deren Acetylderivate überführen. Als Brasileine bezeichnen sie besonders die angegebenen, charakteristischen, gemeinsamen Eigenschaften. Vom Tribrombrasilin ab entstehen also bei Halogenisirung des Brasilins brasileinartige Körper. Demnach

sind Hexa- und Octobrombrasilein einheitliche Substanzen, da sie, nach eben citirter Methode und durch Abspaltung vermittelt Alkali (hier ohne Umkrystallisation) zum Tribrombrasilein führen.

Weiteres über den Tetramethyläther des Brasilins.

Amorphe Modification. Der Tetramethyläther existirt neben der krystallinischen in einer amorphen Modification, welche man als labile Form betrachten kann, da sie bei Abkühlung des geschmolzenen Aethers entsteht und bei höherer Temperatur sich in Krystalle zurückverwandelt. Dies geschieht auch durch gutes Pulverisiren und durch längeres Liegen bei gewöhnlicher Temperatur. Die amorphe Modification besitzt, wie zu erwarten, einen niedrigeren Schmelzpunkt als die krystallinische. An Stücken von Schrotgrösse beobachteten wir bei 82—86° C. langsame Verflüssigung, und bei Einbringung eines Krystallsplitters von Tetramethyläther (im Röhrchen von 3—4 mm innerem Durchmesser) trat nunmehr bei 89°¹⁾ Trübwerden der geschmolzenen Masse, Fest- und Krystallinischwerden und somit die Umwandlung ein. Bei 139° erfolgt dann das zweite Schmelzen der Krystalle. Die amorphe Modification scheidet sich auch aus essigsaurer Lösung auf Wasserzusatz aus, ist, wie zu erwarten, in den Solventien leichter löslich als die krystallinische Form und lässt sich in Solution durch Krystallberührung umwandeln. Ihre bedeutende Oxydationsfähigkeit, namentlich in erwärmter Lösung führt zu einem gelben Harz, aus welchem, soweit uns bekannt, durch kein Mittel Tetramethyläther wieder gewonnen werden kann, sobald ein bestimmter Procentsatz desselben oxydirt ist.

Refraktionsäquivalent der amorphen Modification. Tetramethyläther wurde 10—12 mal aus 98 procentigem Weingeist umkrystallisirt unter zwischenfallender, mehrmaliger Behandlung mit Thierkohle und wiederholtem Waschen des auf dem Filter Abgesogenen mit kleinen Aethermengen. Die getrocknete und geschmolzene Masse füllte eine Form aus planparallelen Glasplatten vollkommen und ohne bemerkbare Risse aus, so dass ein genügend durchsichtiges Prisma entstand. Der brechende Winkel betrug 65° 13' 0". Die Wasserstofflinien H_α und H_β und die Natriumlinie D lieferten:

H _α (C)	54° 27' 0"	} n _α = 1.60436	} spec. Gewicht bei 17.5° = 1.2761 (am Coconfaden best. nach Kohlrausch auf den luftleeren Raum reducirt.	
(D)	54° 47' 15"			n _D = 1.60706
H _β (F)	57° 6' 30"			n _β = 1.62556
		n _A = 1.57860		

¹⁾ Soeben erkaltete Schmelze zeigt eine höhere Umwandlungstemperatur von ca. 110°.

Berechnungsformel M. V. = 268.04	Atomzahlen u. Werth einer Doppelbindung	Berechnet für: C ₂₀ H ₂₂ O ₄ -O- + 6 Doppelbindungen	Gefunden n. d. Berechnungsformel	Differenz
$\left(\frac{n_d^2 - 1}{n_d^2 + 2}\right)$ M. V.	C = 2.501 H = 1.051 O' = 1.521 -O = 1.683 Doppelbindg. = 1.707 ¹⁾	92.56	91.15	- 1.41
$\left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)$ M. V.	C = 2.48 H = 1.04 O' = 1.58 Doppelbindg. = 1.78 ²⁾	92.22	91.24	- 0.98
$\left(\frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2}\right)$ M. V.	C = 2.43 H = 1.02 O' = 1.56 Doppelbindg. = 1.59	89.02	88.38	- 0.64

Aus vorstehenden Zahlen wäre das Vorhandensein von 6 Doppelbindungen im amorphen Tetramethyläther zu folgern, wenn in der Molekel desselben gemäss unserer jetzigen Kenntniss vier Hydroxylgruppen und ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom vorausgesetzt werden. Nimmt man weiter in der Molekel des Aethers zwei Resorcinkerne an und auf jeden derselben drei Doppelbindungen entfallend, so wäre die jene beiden Kerne verbindende Gruppe ohne doppelte Kohlenstoffverkettungen. Im Einklang damit reagirt der Tetramethyläther nicht mit Kaliumnitrit und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, mit Ausnahme des kleinen Antheils, welcher eine rein oxydirende Behandlung erfährt. Zu bemerken ist aber, dass die Landolt'sche Formel = $\left(\frac{n-d}{d}\right)$ [M. V.] ein von dem in der Tabelle angeführten Resultat abweichendes liefert.

Dibrombrasilintetramethyläther C₁₆H₈Br₂(OCH₃)₄ Auf eine im Gewicht 20 procentige Tetramethylätherlösung in verdünntem Alkohol lässt man 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur eine 10 procentige Bromlösung in Eisessig einwirken. Es scheidet sich nach dieser Zeit ein gelbes, sandig krystallinisches Pulver ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 215° C. constant schmilzt. Zeigt gelblich-weiße Farbe, Unlöslichkeit in Alkalien und enthält kein Additions-

¹⁾ Conrady, Zeitschr. f. phys. Chemie III [3] 226.

²⁾ Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 35.

brom. Von Solventien schwieriger aufgenommen als Monobromtetramethylbrasilin.

Ber. für $C_{16}H_6Br_2O(OCH_3)_4$		Gefunden	
		I.	II.
Br	32.00	34.00	32.18 pCt.

Monobrom- und isomeres Dibrombrasilintetramethyl-dibromid, $C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4Br_2$ und $C_{16}H_6Br_2O(OCH_3)_4Br_2$. Man vermischt durch Eiswasser kalt gehaltene 20 procentige Tetramethyläther- und 10 procentige Bromlösung (im Gewicht) beides in Eisessig und erhitzt nach Zusatz des Broms vorsichtig bis nahe zum Sieden. Ohne dies Erwärmen würde nach Verlauf einiger Stunden der bereits beschriebene, tetrabromirte Brasilintetramethyläther anschiessen, so aber scheiden sich, oft schon während des Erhitzens, lebhaft scharlachroth gefärbte Krystalle ab. Drei- bis vierständiges Stehenlassen führt zur besten, bisher erreichten Ausbeute von 60 pCt. (an Gewicht Ausgangssubstanz), verursacht aber Beimischung der tiefbraunrothen Tetrabromtetramethylbrasilinkrystalle, die durch mechanische Auslese nur schwierig abzuscheiden sind. Am besten wird filtrirt, ehe noch die eben erwähnte Substanz sich beimengt, mit Eisessig und absolutem Aether gewaschen, kurze Zeit über concentrirter Schwefelsäure und bis zur Gewichtconstanz über Aetzkalk getrocknet. Man erreicht aber nur eine angenäherte Gewichtconstanz. Die Brombestimmung gelang nur durch Glühen mit Aetzkalk, da trotz vorsichtiger Erwärmung die Einschlussröhren (nach Carius) platzten.

Ber. für $C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4.Br_2 + 2 Ac$		Gefunden	
		I.	II.
C	37.77	37.55	38.69 pCt.
H	3.86	3.18	2.44 »
Br (Gesammt)	34.33	35.34	— »
Br (abspaltb.)	23.97 (= 2 At. Br.)	23.59	22.89 »
Ac	19.76	18.38	18.59 »

Die Substanz ist also ein Monobromdibromid des Brasilintetramethyläthers. Um bessere Analysenzahlen zu erhalten, trockneten wir über einer innig verriebenen Mischung von Braunstein und Bromkalium, welche gemäss den Gesetzen des Gleichgewichts bei chemischer Umsetzung Essigsäuredampf absorbirt und dafür langsam Brom abgibt. Wir erhielten genaue Gewichtconstanz, konnten aber die eben beschriebene Verbindung nicht wieder erhalten. Die dargestellten Krystalle behielten genau die scharlachrothe Farbe und das sonstige Aussehen, enthielten aber vier statt drei Atome Gesamtbrom, so dass sie als isomer mit den braunrothen des bereits beschriebenen Tetrabrom-Brasilinmethyläthers erscheinen. Letztere haben wir als Nebenproduct des scharlachrothen Körpers nochmals analysirt und die früher

gegebenen Analysen ¹⁾ bestätigt gefunden. Zu der Formel gehört noch 1 Molekül Krystallessigsäure, welche wir damals durch Erwärmen vor der Analyse austrieben.

Ber. für $C_{16}H_6Br_4(OCH_3)_4O + Ac$	Gefunden				pCt.
	1. braunrothe Krystalle		2. scharlachrothe Krystalle		
	I.	II.	I.	II.	
C	36.77	35.54	35.86	—	—
H	3.06	—	2.49	—	—
Br(Gesammt)	44.57	44.10	—	44.82	44.50
Br(abspaltb.)	22.29(= 2 At. Br.)	27.02	—	—	—
Ac	8.35	7.73	—	—	—

Demnach gäbe es zwei isomere Dibromdibromide des Tetramethyläthers. Wir wollen es noch genauer feststellen.

Weiteres über das Brasileïn.

Neue Darstellungsweise. In eine durch Eiswasser gekühlte etwa 30 procentige (i. Gew.) Brasilineisessiglösung wird allmählich gepulvertes Kaliumnitrit im Gewicht von 1 Molekül auf 1 Molekül Brasilin eingetragen. Nach dem Eintragen stellt man mehrere Stunden bei Seite, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht mit Eisessig und zuletzt mit Wasser. Der so erhaltene, kurze Zeit auf dem Wasserbad getrocknete Körper gab im Kohlensäurestrom bei 140° ein Molekül Wasser ab. Vor und nach dieser Abgabe wurde analysirt:

	Berechnet für		Gefunden	
	a) $C_{16}H_{12}O_5$	b) $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$	a) bei 140° im Kohlensäure-Strom getrocknet	b) auf dem Wasserbad getrocknet
C	67.60	63.57	67.50	63.57 pCt.
H	4.23	4.63	4.49	4.63 »
H_2O	—	5.96	—	5.96 »

Die Analysenzahlen, der Wassergehalt und das sonstige Verhalten liessen keinen Zweifel, dass Brasileïn vorlag. Die Ausbeute nach beschriebenem Verfahren war 70 pCt. vom Gewicht des angewandten Brasilins ²⁾.

Identitätsbefund der Brasileïne verschiedener Darstellungsart:

1. Erdmann, Schulze, später Hummel und Perkin ³⁾: »Durchleiten von Luft durch ammoniakalische Brasilinlösung«.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3015 ist statt $C_{16}H_8Br_4(CH_3)_4O_5$ die Formel $C_{16}H_6Br_4(CH_3)_4O_5$ anzuwenden mit 36.45 pCt. Kohlenstoff und 2.73 pCt. Wasserstoff statt 36.36 pCt. Kohlenstoff und 3.03 pCt. Wasserstoff.

²⁾ Auch Hämatoxylin liefert auf diese Weise Hämateïn, welches aus Eisessig in cantharidenglänzenden Krystallen anschießt.

³⁾ Diese Berichte XV, 2337.

2. Liebermann und Burg¹⁾: »Behandlung von Brasilinlösung mit Jod (jodhaltiges Präparat nach Buchka)«.

3. Buchka und Erk²⁾: »Oxydation mit Salpetersäure in ätherischer Lösung«.

4. Mit Kaliumnitrit.

A) Brasileine nach den eben skizzirten Methoden bereitet lassen sich in kleineren Mengen gut aus 70 procentiger Essigsäure umkrystallisiren. Es gelang bei allen, den von Buchka (l. c.) erwähnten Silberglanz zu erzielen. Eintrocknende Acetonlösung bewirkt Auftreten von Goldglanz.

B) Diese Berichte XXII, 1560 ist ein verschiedenes Verhalten der Brasileine bei der daselbst beschriebenen Reduction in saurer und alkalischer Lösung angegeben. Die mehrfach umkrystallisirten Brasileine zeigen keine Unterschiede mehr in dieser Hinsicht.

C) Die Krystalle der vier Brasileine zeigten unter dem Mikroskop durchgängig die gleiche Form winziger, diamantglänzender, blattartiger Nadeln von rothbrauner Farbe, einzelne öfter parallel gestellt und alle häufiger zu grösseren, kugelförmigen Aggregaten vereinigt; Unterschiede bestehen nur in der Länge und Breite der Nadeln und zwar geringfügige.

D) Erwärmt man, statt mit Essigsäureanhydrid allein (wie in letzter Abhandlung) mit diesem Agens unter Zufügung von Zinkstaub und einem Körnchen geschmolzenem Chlorzink etwa 1—2 Stunden bis zum Kochen des Anhydrids, erhitzt unter Wasserzusatz und lässt die so erhaltene Lösung langsam unter dem Exsiccator verdunsten, so erhält man schöne, stark glänzende millimeterlange Blättchen von gelblichweisser Farbe. Nur bei dem nach Hummel und Perkin bereiteten Brasilein fiel die Farbe etwas dunkler aus. Sämmtliche erhaltene Krystalle wurden, soweit es die erhaltene Menge erlaubte, umkrystallisirt und von den vier Präparaten der Schmelzpunkt bestimmt.

Aus Brasilein der Darstellungsart No. 2 und No. 4 (siehe oben) bereitetes Präparat schmolz am gleichen Thermometer und gleichzeitiger Bestimmung bei 203—204° unter vorgängiger Erweichung bei 202° und Braunfärbung bei 192°.

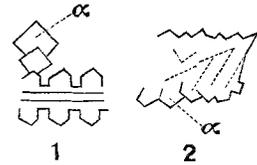
Präparate von Brasilein, nach No. 1 und No. 2 bereitet, zeigten ersteres bei 178°, letzteres bei 189° bereits Dunkelfärbung. Bei etwa 192° trat aber auch hier ausgesprochene Braunfärbung und bei 202° Erweichung ein, wenn auch das Schmelzen erst bei 204—207° vollendet war.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1886.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1142.

Die Krystallform der so untersuchten Präparate war bei dem aus Brasileïn No. 1 bereiteten vollkommen einheitlich und bestand aus parallel nebeneinander, zum Theil dachziegelartig übereinander gelagerten doppeltbrechenden Blättchen mit, so gut es sich messen liess, gleichen Begrenzungswinkeln α (siehe Fig.).

Die übrigen Präparate zeigten eine Beimischung weniger, fast rectangular begrenzter, vollkommen farbloser und durchsichtiger, äusserst dünner Tafeln. Wir haben daher nur das neben dem ersten Präparat noch vergleichs-



weise einheitlichste (aus Brasileïn nach No. 2) analysirt und zwar beide exsiccator-trocken, letzteres ausserdem noch bei 140° im Kohlensäure-Strom von Krystallessigsäure befreit. Die Zahlen deuten wohl auf ein triacetylirtes Dibrasileïn (siehe letzte Abhandlung, S. 1561), doch giebt die Analyse darüber, sowie über den Wasserstoffgehalt bei letzterem wegen der geringen Differenzen keinen Aufschluss. Die Raoult'sche Methode ¹⁾ versagte.

	Berechnet für		Gefunden		
	a) $C_{16}H_9O_5(COCH_3)_3$ + 2Ac	b) frei von Krystallessigsäure	I. Präparat (No. 1)	I. Präparat (No. 2)	II. Präparat (No. 2)
C	58.87	—	59.54	—	— pCt.
H	4.90	—	4.90	—	— »
Essigsäure	—	43.90	—	46.62	47.66 »
Krystallessigsäure	2.23	—	—	2.98 ²⁾	— »

E) Schliesslich haben wir noch die Tetramethyläther der vier Brasileïne genau nach der gleichen Methode (diese Berichte XXI, 3009) darzustellen versucht. Wir erhielten jedoch nur gelblich gefärbte amorphe Substanzen, welche durch fractionirte Wasserfällung aus essigsaurer oder alkoholischer Lösung zu reinigen versucht wurden. Die Ausbeute ist sehr gering, da die Trennung von den niedriger methylylirten Brasileïnen durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkali zu grossen Verlusten führt. Mit Ausnahme des aus Brasileïn No. 2 bereiteten beobachteten wir an den drei übrigen Präparaten den Beginn der Sinterung übereinstimmend bei $59-63^{\circ}$ C., bei ersterem jedoch zwischen $70-75^{\circ}$, was aber auch in einem geringen Jodgehalt begründet sein kann. Bei $102-106^{\circ}$ waren alle Präparate geschmolzen. Wir ziehen aus den von A) bis E) mitgetheilten Thatfachen den Schluss, dass die Brasileïne der vier Darstellungsarten identisch sind, was schon Buchka und Erk (l. c.) bezüglich der drei ersten ausgesprochen.

¹⁾ Dafür scheint auch das Schmelzen und die Temperatur desselben zu sprechen.

²⁾ Die zu hohen Zahlen schieben wir auf die nicht völlige Einheitlichkeit des Productes.

Brasileïndioxim: 0.3 g Brasileïn wurden mit 20 ccm starkem Alkohol, überschüssigem Hydroxylamin und ein Paar Tropfen Salzsäure (concentrirter) 3--4 Stunden im Rohr auf 130° C erhitzt. Darauf wird der Inhalt abfiltrirt, das aus dem Filtrat mit Kochsalzlösung Ausgefällte und Ausgewaschene mit dem Filterinhalt vereinigt und nun Alles in Natronlauge gelöst und abermals filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Oxim durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ab, wird mit heissem Wasser gewaschen, erst auf dem Wasserbad und dann bei 140° im Kohlensäurestrom getrocknet. Nicht umkrystallisirbar, da besonders in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich.

Ber. für $C_{16}H_{10}O(OH)_2(NO_2)_2$	Gefunden
C 61.14	60.32 pCt.
H 4.46	4.12 »
N 8.92	8.00 »
O 25.48	— »

Verbindung des Brasileïns mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung ist $\frac{3}{4}$ stündiges starkes Erhitzen unter Aufsieden des Phenylhydrazins ($1\frac{1}{2}$ —2 ccm auf 0.1 g Brasileïn) nothwendig. Als dann wird ein mit verdünntem Ammoniak verriebener Tropfen der heissen Lösung auf dem Uhrglas nur eine schwache, fast braune Färbung erzeugen. Durch Behandlung mit wässriger Salzsäure ungelöst Bleibendes wird mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung unangegriffenen Brasileïns mit verdünntem Ammoniak kalt digerirt, dann nochmals mit Wasser gewaschen. Das Ganze löst sich dann leicht in warmem, starkem Alkohol, fällt aber nach dem Erkalten erst auf Zugabe von gepulvertem essigsauerm Natron wieder heraus. Nimmt man wieder in Alkohol auf und fällt nochmals, so ist hartnäckig anhaftendes Phenylhydrazin entfernt. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Wasser und kocht schliesslich mit letzterem aus. Exsiccator-trocken enthält die Verbindung Wasser, welches bei 140° im Kohlensäurestrom fortgeht.

	Berechnet für:		Gefunden
a) $C_{16}H_{12}O_4(N_2HC_6H_5)$	b) $C_{16}H_{12}O_4(N_2HC_6H_5) + 3 H_2O$	I.	II.
C 70.59	—	70.34	69.80 pCt.
H 4.81	—	5.53	4.22 »
N 7.49	—	6.69	7.90 »
H ₂ O —	12.62	13.76	12.41 »

(Analyse I und II von Präparaten verschiedener Darstellung) dunkelbraunes Pulver, unschmelzbar, leichter in Eisessig und Alkohol als Brasileïn löslich, in Alkali mit brauner Farbe. Bei obigen Darstellungsverfahren entwickelt sich weit reichlicher Ammoniak, als Phenylhydrazin unter gleicher Bedingung für sich allein giebt, man kann daher an eine alkoholische Gruppe im Brasileïn denken. (E. Fischer, diese Berichte XX, 821.)

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Die Brombrasileïnbro mide geben mit Zinkstaub und Essigsäure oder deren Anhydrid behandelt in Di- und Tribrombrasileïne oder deren Acetyl derivate über. Alle Acetylirungsstufen des Dibrombrasileïns, Tribrom- und Tetracetyltribrombrasileïns wurden so erhalten. Sind alle umkrystallisirbar.

2. Der Brasilintetramethyläther existirt in einer amorphen Modification, deren Refractionsäquivalent bestimmt wurde. Die Lorentz'sche Formel weist auf 6 Doppelbindungen hin.

3. Vom Tetramethyläther wurde ferner die Dibromverbindung $[C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4O]$ und ein nur einmal erhältliches Monobromdibromid $[C_{16}H_9Br(OCH_3)_4O \cdot Br_2]$ dargestellt. Dasselbe entstand bei Einwirkung von 10 Gewichtsprocenten Brom in Eisessig auf 20 Gewichtsprocente Brasilinmethyläther im gleichen Lösungsmittel, abgekühlt, gemischt und dann die Mischung vorsichtig bis nahe zum Sieden erhitzt. Fast durchgängig bildet sich aber dann eine scharlachrothe Substanz in Krystallen, die nach bis nun ausgeführten Analysen als ein Isomeres des beschriebenen, tetrabromirten Brasilinmethyläthers $[C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4O \cdot Br_2]$ aufzufassen sind, welcher letztere daneben erzeugt wird.

4. Auf Brasilintetramethyläther in Eisessiglösung wirkt Kaliumnitrit nicht ein. Auf Brasilin dagegen unter Entstehung von Brasileïn, in guter Ausbeute (70 pCt. an Gewicht) und leicht rein zu erhalten. Vierte Darstellungsmethode.

5. Es giebt nur ein Brasileïn. Dies schliessen wir bei den nach verschiedenen Methoden erzeugten a) durch gleiche Umkrystallisirbarkeit (Eisessig) und Erzielbarkeit von Silberglanz bei allen, sowie gleiche Krystallgestalt bei mikroskopischer Betrachtung; b) durch gleichen Schmelzpunkt und gleiche Krystallgestalt von mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (unter Beifügung geschmolzenen Chlorzinks) dargestellten Acetylverbindungen der Formel $[C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5 + 2Ac]$, deren Wasserstoffgehalt unsicher, Moleculargrösse nicht bestimmbar (polymeres Triacetylbrasilin?); c) durch gleiches Verhalten der nach gleicher Methylierungsmethode dargestellten Producte.

6. Hydroxylamin wirkt auf Brasileïn unter Bildung eines Dioxims, Phenylhydrazin unter Ammoniakentwicklung ein (alkoholische Gruppe?), wobei eine Molekel des Agens an die des Brasileïns tritt (Hydrazon).

Zürich und Wädensweil, im Mai 1890.