

95. C. Schall: Ueber Brasilin (Tetramethyläther, Alkylierung und Reduction desselben.

(Eingegangen am 17. Februbr.)

Die zuletzt (diese Berichte 25, 3670) geäußerte Vermuthung, das Brasilin besitze, wie schon lange angenommen, vier Hydroxyle, hat sich von Neuem bestätigt. Es liefert in der That einen schön krystallisirenden Tetramethyläther, welcher eigenthümlicher Weise fast genau denselben Schmelzpunkt $138-139\frac{1}{2}^{\circ}$ wie der alsbald zu erwähnende Brasilintrimethyläther besitzt. Beide Aether bestehen in einer amorphen und krystallinischen Modification, ähnlich wie das β -Carbodiphenylimid (diese Berichte 26, 3064)¹).

Tetramethylbrasilin, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$. Bildet sich durch Erhitzen einer Benzollösung des bereits genannten Trimethyläthers mit metallischem Natrium im Rohr auf 120° , Entfernen des nicht angegriffenen Natriums und nochmaliges Erwärmen auf 120° nach Jodmethylzusatz. Jodmethyl allein wirkt bei 120° nicht ein. Auch darstellbar durch Erhitzen des Triäthers mit Jodmethyl und einem Stück Kaliumhydroxyd auf die angegebene Temperatur. — Durch Verdunsten des Rohrinhalts, Abspritzen mit wenig Aether nach einigem Stehen in der Kälte (da sonst keine Krystallisation eintritt) erhält man aus verdünntem Alkohol weisse Blättchen, bei $110-120^{\circ}$ nichts abgebend. Die durch Schmelzung und rasches Abkühlen erhaltene, amorphe Modification schmilzt bei $66-69^{\circ}$ und wandelt sich gegen 78° in die krystallinische um.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$.

Procente: C 70.17, H 6.43.

Gef. » » 70.11, 69.80, 69.78, » 6.27, 6.59, 6.22.

(Ein Pentamethyläther $C_{16}H_9(OCH_3)_5$ fordert: Procente: C 70.79, H 6.74.)

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel lieferte anfangs zwischen dem Procentgehalt des Tri- und Tetramethyläthers (28.35 und 36.25) liegende Zahlen²). — Der Tetramethyläther färbt sich mit verdünnter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen nur roth; löst sich bei etwas erhöhter Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr aus. (Charakteristische Reaction.) War nicht mehr zu acetyliren. Bei dieser Behandlung bleibt daher in einem künstlichen Gemisch von Tri- und Tetramethyläther letzterer

¹) Ein gleiches Verhalten scheinen alle Brasilinderivate zu zeigen, welche einen Schmelzpunkt beobachten lassen.

²) Eine wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und Hr. Dr. Herzog in Wien übersandte Probe ergab diesem 36.08 pCt. Methoxyl, also fast den theoretisch verlangten Werth, eine andere, bedeutend niedriger schmelzende Probe zeigte nahegelegende Zahlen. Gleichzeitig bekam ich ebenfalls bessere Resultate an einem möglichst gereinigten Präparat.

unverändert und lässt sich von gebildetem Monacetyltrimethyläther trennen.

Einen Beweis dafür, dass in dem beschriebenen Tetramethyläther ein höher als bloß trialkylieres Brasilin vorliegt, bildet die besonders nachgewiesene Nothwendigkeit der Gegenwart von Jodmethyl bei seiner Bildung und die quantitative Bestimmung des bei letzterer entstehenden Jodnatriums oder Jodkaliums. Moleculargewicht des Aethers ber. 342, gef. 326 (in Eisessig.)

Lässt man bei Darstellung desselben Jodäthyl an Stelle von Jodmethyl einwirken, so wird ein aus Alkohol in weissen, bei 149° schmelzenden Nadeln anschiessender Körper gewonnen. Derselbe entsteht auch schon bei einstündigem Erhitzen von Trimethyläther, Jodäthyl und einem Stückchen Kali auf gelinde erwärmtem Wasserbad. Es liegt hier ein gemischter Methyläthyläther des Brasilins vor. Die vollständig durchgeführte Analyse stimmte noch am besten zur Formel $C_{16}H_{10}O(OCH_3)(OO_2H_5)_3$, wonach ein monomethylirtes, triäthylirtes Brasilin gebildet wurde.

Analyse: Ber. Procente: C	71.89,	H	7.29,	Ag.J ¹⁾	244.79.
Gef. » »	71.99, 72.06,	»	6.62, 6.81,	»	262.35.

Ist diese Deutung richtig, so muss, da die Substanz aus Brasilin-trimethyläther dargestellt wurde, im Molekül des letzteren eine Substitution von Aethyl an Stelle zweier Methylgruppen, und zwar bei Wasserbadwärme stattgefunden haben. Das Studium dieses interessanten Processes, sowie des gemischten Aethers soll fortgesetzt werden.

Trimethylbrasilin, $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$. Entsteht als Hauptproduct bei den von mir und Dralle für den Tetramethyläther angegebenen Darstellungsmethoden, bei welchen Alkohol zur Verwendung gelangt. Zeigt im Schmelzpunkt und z. Th. im Verhalten, wie erwähnt, grosse Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen Tetramethyläther, auf Grund welcher er früher (der wahre Tetramethyläther befand sich bereits in unseren Händen) von mir und Dralle als ein solcher angesprochen wurde, bis eine grössere Zahl analytischer Daten (l. c.) das Vorliegen eines Tri- statt eines Tetramethyläthers vermuthen liessen. Aus der Methylirungsfähigkeit des ersteren zu letzterem (s. o.), sowie aus der Acetylirbarkeit des ersteren zu einem Monacetyltrimethyläther, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$, geht dies nun zweifellos hervor²⁾. Letztere Verbindung ist durch Essigsäureanhy-

¹⁾ Nach Zeisel bei der Methoxylbestimmung abscheidbar.

²⁾ Das diese Berichte 23, 1431 angegebene Refractionsäquivalent führt, auf einen Trimethyläther bezogen, für die D-Linie, unter Annahme von 7 statt 6 Doppelbindungen und den sonstigen, dort angegebenen Voraussetzungen, zum Refractionsäquivalent 88.77 (aus dem Brechungscoefficienten gef.) gegen 88.25 ber.

drid und geschmolzenes Natriumacetat, auch Acetylchlorid darstellbar, schmilzt (aus Alkohol) bei 172—173° (amorph bei 80—90°) und lässt sich gut mit alkoholischem Kali verseifen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.10, H 5.94, CH₃COOH 16.22.
Gef. » » 67.92, 67.91, » 6.15, 5.84, » 15.96.

Aus nicht zu ermittelnden Ursachen erhält man zuweilen einen bei 55—60° sinternden, bei 74° schmelzenden Körper (aus verdünntem Alkohol) an Stelle des eben beschriebenen, und zwar bei Verwendung von Essigsäureanhydrid.

Eine Verbrennung ergab den soeben erwähnten Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten nahestehende Zahlen.

Dimethylbrasilin, C₁₆H₁₂O₅(CH₃)₂. Von dieser, nicht umkrystallisirbaren Verbindung, welche innerhalb der Analysenfehler die gleichen Procentzahlen wie ein Trimethylbrasilin liefert, gelang es nur, ein umkrystallisirbares Acetylderivat mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darzustellen. Reinigung aus Alkohol mit Blutkohle zu empfehlen. Sintert bei 75—80°, schmilzt bei 90—91° und geht bei 120° mittels Jodmethyl und Natriumalkoholat in den soeben beschriebenen Trimethyläther über. Frisch bereitetes Dimethylbrasilin liefert etwa 30 pCt. Gewicht an Acetylverbindung, weit weniger ein länger aufbewahrtes Präparat, ein 1—2 Jahre altes aber gar nichts, obwohl die äussere Beschaffenheit sich wenig ändert. Dies Verhalten beeinflusst die Acetylbestimmung (Verfahren diese Berichte 22, 1561), denn es bilden sich dabei aus dem dimethylirten Brasilin selbst flüchtige Säuren, deren Betrag davon abhängt, wie alt das verwendete Präparat ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergab sich:

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₀O(OCH₃)₂(OCOCH₃)₂.
Procente: C 66.33, H 5.53, CH₃COOH 30.15, OCH₃ 15.58.
Gef. » » 65.88, » 5.73, » 37.22, » 14.25.

Aus erwähntem Grunde führte ein früher dargestelltes, nicht wieder zu erhaltendes Monacetyldimethylbrasilin, C₁₆H₁₁O₅(CH₃)₂(COCH₃), (ber. Procente: C 67.41, H 5.61, gef. 68.04, 6.34) zu einander widersprechenden Zahlen bei der Acetylbestimmung. Da Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses Brasilinderivats auch auf die Formel C₁₆H₁₀O₅(CH₃)₃(COCH₃) (Procente: C 68.11, H 5.95) stimmten und dasselbe in ein vermeintliches Tetramethylbrasilin übergieng, wurde das Dimethyl- damals als Trimethylbrasilin angesprochen (diese Berichte 21, 3012).

Monomethylbrasilin, C₁₆H₁₃O₅(CH₃). Ist nur als gelbliche Masse erhalten worden, wenn das entsprechende Brasileinderivat, wie früher (diese Berichte 22, 1560) beschrieben, mit Zinkstaub reducirt wird. Dieses Brasileinderivat erhält man durch einstündige Einwirkung von conc. Salzsäure auf den Brasilintrimethyläther bei 150°. Die sich

ergebende, schwarze Schlacke wird in abs. Alkohol gelöst und noch warm mit Wasser bis zu beginnender Trübung, nöthigenfalls unter Kochsalzzusatz versetzt, worauf Abscheidung erfolgt. Man wiederholt das Verfahren, bis nach dem Trocknen bei 120° ungefähr gleicher Schmelzpunkt und constant bleibende Analysenzahlen sich zwischen den einzelnen Reinigungsoperationen zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)$.

Procente: C 68.45, H 4.70, CH_3O 10.41.

Gef. » » 68.38 i. M., » 5.46 i. M., » 11.32 (n. Zeisel).

Die Alkylierung der vier Brasilinhydroxyle ist somit zum ersten Mal der Reihe nach durchgeführt¹⁾.

Durch Ausführung der bisher fehlenden Brombestimmungen sind ferner die Formeln des von mir und Dralle dargestellten Tri- und Tetracetyltribrombrasilins (diese Berichte 22, 1552) neu bestätigt worden. Das Tribrombrasilin selbst giebt in ganz gleicher Weise wie das Brasilin einen Trimethyläther und dessen Monacetylderivat. Der Trimethyläther schmilzt bei $109 - 112^{\circ}$ unter vorheriger Sinterung bei $100 - 105^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8Br_3O_2(OCH_3)_3$.

Procente: C 40.03, H 3.01, Br 42.48.

(für ein Methyl mehr) » » 41.45, » 3.28, » 41.45.

Gef. » » 40.28, 40.63, » 2.73, 3.29, » 42.86.

Trocknung im Cumoldampf und Kohlendioxidstrom, nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, nöthigenfalls unter Kochsalzzusatz. Die amorphe Modification, die zuweilen bei der Darstellung entsteht, lässt man am besten durch Liegen an der Luft in die krystallinische Form übergehen. Die bereits erwähnte Monacetylverbindung, $C_{16}H_7Br_3O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$ schmilzt bei $179 - 180^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.5, H 3.13, CH_3COOH 9.88.

Gef. » » 41.65, » 3.33, » 10.51.

Bei erneuter Darstellung des Dibrombrasilins (diese Berichte 22, 1550) blieb zuweilen die Abscheidung nach Vorschrift nur sehr spärlich. Man kann dann mit schwefligsäurehaltigem Wasser ausfällen und das Abgeschiedene mit wenig des Letzteren heiss ausziehen. Ein

¹⁾ Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Brasilintrimethyläther habe ich Hrn. Dr. Herzig überlassen, welcher auch den von mir entdeckten Tetramethyläther diesbezüglich untersuchen will. Ich behalte mir aber vor, genannte Reaction unter Umständen auch auf diesen Aether und selbstverständlich auf die noch übrigen anzuwenden. Hinsichtlich der Entgegnung des Hrn. (Wien. Akad. Ber. 102, 2. Januar 1893) auf meine (diese Berichte 26, 3671) geäußerten Zweifel, erwähne ich, dass die Möglichkeit einer Wanderung der Methylgruppe innerhalb der Molekel (z. B. aus der Seitenkette in einen Ring) veranlasst durch Jodwasserstoffeinwirkung denkbar bleibt. Ein so gewandertes Methyl kann sich der Bestimmung nach Zeisel entziehen.

Mono- und Diacetyldibrombrasilin liessen sich leicht bereiten. Ersteres schmilzt bei 170° und giebt 33.39 pCt. Brom, ber. 32.92; letzteres 30.44 pCt. Brom, ber. 30.30. Verflüssigt sich bei 249°. Beide Derivate waren bei 120° getrocknet und die Zahl der Acetylgruppen stimmte mit dem Bromgehalt überein.

Schliesslich wurde von dem früher erhaltenen Oxydationsproduct des Brasilins (diese Berichte 25, 19) vermittelt Benzoësäureanhydrid noch eine bei 205—206° glatt schmelzende, weisse Dibenzoylverbindung dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_9H_4O_4(COC_6H_5)_2$.

Procente: C 71.50, H 3.63.

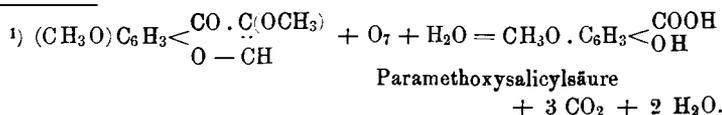
Gef. » » 70.70, 71.10. » 3.69, 3.74.

(Ber. für $C_9H_5O_4(COC_6H_5)$ Procente: C 68.09, H 3.54.

Die Abspaltung von Methoxyl (l. c. S. 24) bei der Oxydation des unbenzoylirten Products könnte man durch Auffassung des letzteren als ein Pheno- γ -Pyron, $(HO)C_6H_3 < \begin{matrix} CO \cdot C(OH) \\ O - CH \end{matrix}$ erklären¹⁾. Ein solcher Körper sollte gefärbt auftreten, während das Oxydationsproduct durch Blutkohle fast weiss, mit ungeänderter Zusammensetzung (lt. Analyse) erhalten wird.

Einwirkung von Salzsäure auf Brasilin. 1) Bei 150° und zwar zweistündig einwirken gelassene conc. Säure giebt schwarze, alkalilösliche Massen, welche aus verdünntem Alkohol, unter Kochsalzzusatz, nur schwierig umkrystallisirbar sind. 2) Bei 200° entstehen, unter sonst gleichen Bedingungen, ähnliche, aber alkalionlösliche Verbindungen, welche nur von schmelzendem Resorcin reichlicher aufgenommen werden. Die Analysen des sub 1) erhaltenen, chlorfreien Körpers (bei 120° getrocknet) deuten auf Wasseraustritt aus der Brasilinmolekel. [Nach Hummel und Perkin (diese Berichte 15, 2344) liefert der Einschluss von Salzsäure mit Brasileïn bei 100°, ebenfalls unter Wasserabspaltung, aber Aufnahme von Chlor, das Isobrasileïnchlorhydrin, $C_{16}H_{11}O_4Cl$].

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Brasilin. M. Wiedemann (diese Berichte 17, 194) bekam, je nach der Stärke der Säure und der Reactionstemperatur (bis 150°) unter Zugabe von amorphem Phosphor festes Brasinol, $C_{16}H_{14}O_4$, ferner einen rothbraunen, amorphen Körper, $C_{16}H_{26}O_3$ (oder $C_{16}H_{24}O_3$) und schliesslich durch Destillation desselben über Zinkstaub den krystallinische Tendenz zeigenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (oder $C_{16}H_{16}$) aber nur in äusserst geringer Menge.



Schon früher fand ich dagegen, dass bei Verwendung technisch bezogener Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) unter Phosphorzusatz, wenn man nur hoch genug erhitzt, aus Brasilin ein Oel entsteht, begleitet von einem charakteristischen, paraffinartigen Geruch bei Oeffnung des Rohrs, und habe mit Dralle zusammen bereits darauf hingewiesen (diese Berichte 25, 26). Eingehendere Versuche lehrten, dass nur bei Verwendung von mindestens $1\frac{1}{2}$ —2 g amorphem Phosphor auf 2 g Brasilin und 20 g Säure, sowie durch 3—4 stündiges Erhitzen auf 200° man einigermaassen sicher ist, das Oel zu erhalten. Sonst bekommt man in der Regel nur schwarze, spröde Massen oder einen Körper, der sich ähnlich wie der Wiedemann'sche $C_{16}H_{26}O_3$ verhält. 30 g Brasilin lieferten nur etwa 4 g Oel. Nach der Jodentfernung ist der schmierige, schwarze Rohrinhalt mit Wasserdampf zu behandeln, das Uebergetriebene auszuäthern und über Natrium fractionirt zu destilliren.

Es liess sich so das Oel in drei Fractionen (155 — 165°), (170 bis 175°) und (180 — 185°) zerlegen, welche gemäss Verbrennung und Dampfdichte sicher Kohlenwasserstoffe vorstellen, und zwar können die Formeln C_9H_{16} , $C_{10}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$ abgeleitet werden. [Demnach wäre bei der Reduction der Brasilinmolekel, welche 16 Kohlenstoffatome besitzt, eine Spaltung der Molekel eingetreten]. Zuzufolge freundlicher Privatmittheilung erhielt Hr. Dr. Spitzer bei 200° mit selbst dargestellter höchst conc. Jodwasserstoffsäure gleichfalls das von mir erhaltene Oel in reichlicherer Ausbeute (30 g aus 90 g Brasilin), aus welchem ähnlich dem bereits Erwähnten drei Kohlenwasserstofffractionen 160 — 165° , 170 — 175° und 180 — 185° zu gewinnen waren. Die analytischen Daten dieser von mir und Spitzer erhaltenen Fractionen stimmten überein.

Fraction 155 — 165° (analog 160 — 165° Spitzer) ergab Proc.: C 87.03, H 13.11 (Spitzer fand 87.14 und 13.03 i. M.) ber. für C_9H_{16} Proc.: C 87.10, H 12.90. Mol.-Gew. (durch Dampfdichte) 133 (Spitzer 128—131) ber. 124.

Fraction 170 — 175° (170 — 175 Spitzer) lieferte Proc.: C 87.21, H 12.94 (86.77 und 12.73 Spitzer.) Mol.-Gew. 140 (142—150 Spitzer.) Ber. für $C_{10}H_{18}$ Proc.: C 86.96, H 13.04, M 138.

Fraction 180 — 185° (180 — 185 Spitzer) ergab Procente: C 87.37, H 12.50 (Spitzer 86.96 und 13.94), Mol.-Gew. 154 (Spitzer 160—167). Ber. für $C_{11}H_{20}$ Procente: C 86.84, H 13.16, M 152.

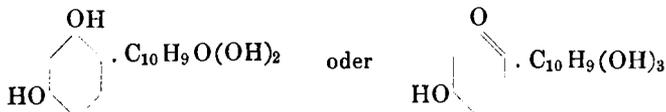
Die gewonnenen Kohlenwasserstoffe waren farblos bis gelb, leicht bis ziemlich leicht beweglich, flüssig und zeigten terpenähnlichen Geruch.

Krystallwasserverhältnisse des Brasilins. Folgendes ist darüber bekannt. Brasilin + $\frac{1}{2}$ aq. (Bolley, sowie Liebermann und Burg), + 1 aq. (Liebermann und Burg), + 2 aq. (Spitzer lt. Privatmittheilung aus verdünntem Alkohol unter Zink-

und Salzsäurezusatz), wasserfrei (Spitzer sowie Bolley.) — Bei Verwendung von absolutem Alkohol, sonst nach Spitzer, ergaben sich Warzen (mit 1 aq. verbundenes Brasilin) neben Täfelchen, die als wasserfrei gelten konnten, somit die Beobachtungen Bolley's und Spitzer's bestätigen.

Das bisher Mitgetheilte ist der Dissertation des Hrn. O. Koch entnommen, welcher die Versuche unter meiner Leitung ausführte.

Es ergibt sich nun, dass für das dem Tetramethyläther entsprechende Brasilin zufolge den bisherigen Untersuchungen:



zu schreiben ist. Von den vier Hydroxylen ist eines verschieden im Verhalten von den drei anderen. Ob dasselbe einer Alkoholgruppe angehört, oder vielleicht einer ursprünglichen Ketogruppe durch tautomere Umlagerung seine Entstehung verdankt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Jedenfalls erwies es sich bei Gegenwart von Alkohol nicht methylirbar, wohl aber durch Jodmethyl und Alkali und unterscheidet sich dadurch von dem in Orthostellung zum Carboxyl befindlichen Hydroxyl der Oxyxanthone (Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 und Dreher, 76).

Zürich. Universitätslaboratorium, Abth. Prof. V. Merz.

86. S. Cannizzaro: Bemerkungen über die Abhandlungen des Hrn. Dr. Klein, die Constitution des Santonins betreffend.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

In einer neuen Veröffentlichung in dem Archiv der Pharmacie¹⁾ beharrt Hr. Dr. Klein bei der sonderbaren Behauptung, dass die von mir und Carnelutti durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Santonin dargestellte Santonigesäure die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ²⁾ hat und nicht die von uns angenommene $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Aus Höflichkeit gegen Hrn. Dr. Klein will ich annehmen, dass er die verschiedenen Originalabhandlungen, in welchen die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ bewiesen ist, nicht gelesen hat, und erachte deshalb nicht für überflüssig, an einige jener Abhandlungen zu erinnern.

In jener z. B.: Ueber die zwei isomeren Säuren, die Santonigesäure und die Isosantonigesäure von Cannizzaro und Carnelutti³⁾, ist

¹⁾ Bd. 231, 695 (1893). ²⁾ Ebenda, 697—698.

³⁾ Gazz. chim. Ital. 12, 393 (1882).