

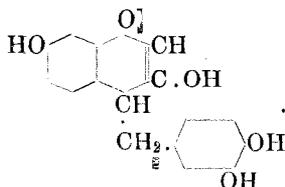
essigester etc. erwarten musste. Ich enthalte mich absichtlich, schon jetzt Vermuthungen über die mögliche Zusammensetzung zu äussern, um später darüber ausführlich berichten zu können. Erwähnt sei nur, dass der Körper mit Essigsäureanhydrid in einen neuen von Schmp. 162<sup>o</sup> übergeht, der die Bülow'sche Reaction nicht mehr giebt. Derselbe Körper scheint zu entstehen, wenn man die ätherische Lösung des vermeintlichen Formazylkörpers mit einigen Tropfen Eisessig bei Zimmertemperatur versetzt. Auch Reductionsproducte dieser Körper wurden dargestellt, ihre Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen.

Ich bitte die Fachgenossen, mir das Studium des Glutaconsäure-esters noch einige Zeit überlassen zu wollen, zumal im hiesigen Institut mehrere Untersuchungen darüber im Gange sind.

### 273. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 25. April 1902.)

Vor drei Jahren haben Feuerstein und Kostanecki<sup>1)</sup> ermittelt, dass im Brasilin ein  $\gamma$ -Pyrenring vorhanden ist und haben in Folge dessen dem Brasilin die folgende Constitutionsformel zuertheilt:



In der heutigen Mittheilung referiren wir über Versuche, die an gestellt wurden, um diese Formel auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Zunächst möchten wir aber die HH. Gilbody, W. H. Perkin und Yates<sup>1)</sup> darauf aufmerksam machen, dass durch die Auffindung der

*m*-Hemipinsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$ , unter den Oxydationsproducten

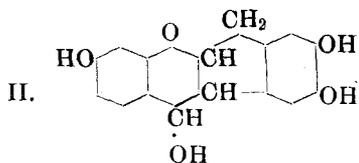
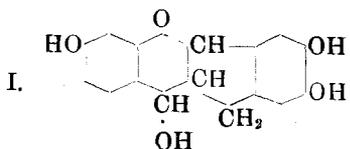
des Brasilintrimethyläthers keineswegs die Formel von Feuerstein und Kostanecki widerlegt worden ist. Feuerstein und Kostanecki haben angegeben, dass bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers ein Phenanthrenderivat entstehen kann. Falls diese Annahme nicht zutreffen sollte, so liess die vorgeschlagene Formel noch eine

<sup>1)</sup> Journ. of chem. Soc. 79, 1396.

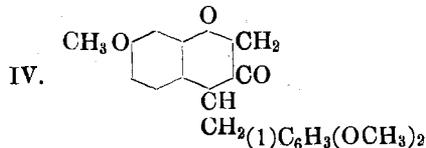
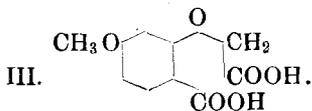
andere Erklärung für die Entstehung der Oxydationsproducte des Brasilintrimethyläthers zu. Wenn im Brasilin thatsächlich der Atom-complex des Benzylacetons vorhanden ist, so könnte durch einen Condensationsvorgang ein Indanderivat und durch gleichzeitig verlaufende Oxydation ein Indenderivat entstehen. Dass aber ein Phenanthren- oder ein Inden-Derivat, bei weiterer Oxydation ein Phtalsäurederivat (die *m*-Hemipinsäure ist eine Dimethoxyphhtalsäure) liefert, ist doch gewiss nichts Auffallendes.

Mit demselben Rechte somit, mit welchem die genannten Herren die Entstehung der *m*-Hemipinsäure als Argument gegen die Formel von Feuerstein und Kostanecki anführen, könnte man diese Thatsache als eine Stütze dieser Formel auffassen. Richtig ist allein bei diesem Sachverhalt, dem Auftreten der *m*-Hemipinsäure keine entscheidende Bedeutung zuzuschreiben.

Zu unserer Ueberraschung stellen ferner die HH. Gilbody, W. H. Perkin und Yates die Behauptung auf, dass die Formel von Feuerstein und Kostanecki auch keine Erklärung für das Auftreten der 2-Carboxyl-5-methoxy-Phenoxyessigsäure (III) bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers bietet. Sie stellen auf Grund der erhaltenen Oxydationsproducte (*m*-Hemipinsäure und 2-Carboxyl-5-methoxy-Phenoxyessigsäure) zwei Formeln für das Brasilin auf und sagen: It seems to us that there can hardly be a doubt that, one of the two following formulae represents the constitution of this substance.



Wir sind jedoch der Ansicht, dass die Formel von Feuerstein und Kostanecki in viel einfacherer Weise die Entstehung der 2-Carboxyl-5-methoxy-Phenoxyessigsäure erklärt, als die beiden speciell zu diesem Zwecke construirten Formeln von Gilbody, W. H. Perkin und Yates. Man braucht nämlich nur die Formel von Feuerstein und Kostanecki in ihrer tautomeren Form zu schreiben (IV), um die Entstehung der 2-Carboxyl-5-methoxy-Phenoxyessigsäure aus dem Brasilintrimethyläther direct ablesen zu können.



Es sei noch hinzugefügt, dass die HH. Gilbody, W. H. Perkin und Yates in ihrer Arbeit nicht angegeben haben, wie sie mittels ihrer Brasilinformeln den in Rede stehenden Vorgang erklären wollen.

Brasilintrimethyläther,  $C_{19}H_{20}O_5$ .

Beliebige Mengen von Brasilin lassen sich in 2—3 Minuten in den Trimethyläther überführen, wenn man folgendermaassen verfährt: In einem möglichst grossen Kolben löst man Brasilin (1 Mol.) in siedendem Alkohol auf, stellt den Kolben unter guten Abzug und setzt rasch Dimethylsulfat (4 Mol.) und warme, 50-procentige Kalilauge (4 Mol.) hinzu. Es tritt eine sehr stürmische Reaction ein, die jedoch sehr bald nachlässt. Nun werden dieselben Quantitäten von Dimethylsulfat und Kalilauge noch einmal eingetragen, wobei abermals eine heftige Reaction erfolgt. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Zum ersten Male krystallisirt der Brasilintrimethyläther nur langsam aus, man regt deswegen zweckmässig die Krystallisation durch Hineinwerfen eines Kryställchens an. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist die Verbindung für weitere Verarbeitung rein genug. Schwieriger ist, sie rein weiss zu erhalten. Man muss zu diesem Zwecke das Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Es scheidet sich alsdann ein Theil des Brasilintrimethyläthers als bräunlich gefärbtes Oel ab, und nach dem Abfiltriren krystallisiren weisse Nadeln aus, die den richtigen Schmelzpunkt des Brasilintrimethyläthers<sup>1)</sup>, 139—140°, besitzen.

$C_{19}H_{20}O_5$ . Ber. C 69.51, H 6.09.  
Gef. » 69.23, » 6.24.

Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine röthlichgelbe Lösung, die eine starke, grüne Fluorescenz zeigt.

Zur sicheren Identificirung haben wir die Acetylverbindung des Brasilintrimethyläthers durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Wir erhielten glatt ein Product, welches aus Alkohol sofort in schönen, dicken Nadeln von dem richtigen Schmp. 174—176° krystallisirte. Die amorphe Modification Herzig's haben wir nicht beobachtet.

$C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. C 68.10, H 5.95.  
Gef. » 68.04, » 5.91.

<sup>1)</sup> Schall und Dralle, diese Berichte **20**, 3365 [1887]; **21**, 3009 [1888]; **22**, 1547 [1889]; **23**, 1430 [1890]; **25**, 3670 [1892]; **27**, 527 [1894]. Herzig, Monatshefte f. Chemie **14**, 56 [1893]; **15**, 139 [1894].

Oxydation des Acetyl-Brasilintrimethyläthers resp.  
des Brasilintrimethyläthers durch Chromsäure.

Den Acetyl-Brasilintrimethyläther hat bereits Herzig<sup>1)</sup> durch Chromsäure oxydirt.

Er sagt darüber Folgendes:

»Diese Oxydation geht genau so vor sich, wie beim entsprechenden Hämatoxylinderivat, nur mit dem Unterschiede, dass die Färbung beim Beginne nicht violet, sondern roth ist. Ueberhaupt entsprechen diese Färbungen ganz denjenigen der Auflösung des Hämatoxylins und Brasilins in Alkalien.

Die Reinigung und Darstellung der Dehydroverbindungen geschieht beim Brasilin genau so wie beim Hämatoxilin. Auch hier sind die Producte in Kali löslich und lassen sich in einen krystallisirenden und einen syrupösen Theil trennen.

Das krystallisirte Trimethyldehydrobrasilin war noch zersetzlicher als das entsprechende Hämatoxylinderivat, und habe ich auf die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung in Folge dessen verzichtet. Hingegen wurde diese Substanz auf gewöhnliche Weise weiter methylirt und acetylirt und das Trimethylacetyldehydrobrasilin und das Tetramethyldehydrobrasilin rein dargestellt und analysirt.«

Wir haben den Versuch genau nach Herzig's Angaben angesetzt, haben jedoch nach dem Zusatz von Chromsäure auf dem Wasserbade nicht erhitzt, sondern das Reactionsgemisch mehrere Stunden sich selbst überlassen. Wir erhielten im Gegensatz zu Herzig<sup>2)</sup> einen aus Alkohol oder aus Benzol prachtvoll krystallisirenden Körper, der nicht die Zusammensetzung des Trimethyldehydrobrasilins ( $C_{19}H_{16}O_5$ ) hatte, sondern die Elemente eines Moleküls Wasser mehr enthielt.

$C_{19}H_{18}O_6$ . Ber. C 66.66, H 5.26.  
Gef. » 66.22, 66.46, » 5.42, 5.36.

Derselbe Körper entsteht ebenso leicht und sogar noch besser, wenn man den Brasilintrimethyläther durch kalte Chromsäurelösung oxydirt.

Zu einer Lösung von Brasilintrimethyläther (1 Gew.) in Eisessig setzt man Chromsäure ( $\frac{1}{2}$  Gew.), ebenfalls in Eisessig gelöst, langsam hinzu. Jeder Tropfen der Chromsäurelösung erzeugt einen rothen Niederschlag, das Reactionsgemisch erwärmt sich schwach. Nach dreistündigem Stehen fällt man das entstandene Product mit Wasser und krystallisirt es zuvächst aus viel Alkohol, dann aus Benzol um. Prachtvolle, farblose, lange, breite Spiesse, die beim raschen Erhitzen gegen  $165^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen. Beim Eintragen der Kry-

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 16, 913 [1895].

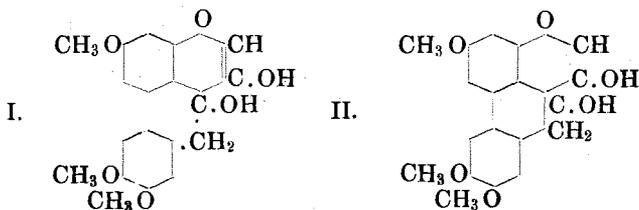
<sup>2)</sup> Wie wir aus dem letzten Hefte der Monatshefte für Chemie ersehen, hat Herzig jetzt dasselbe Oxydationsproduct erhalten, er nennt es  $\beta$ -Trimethylbrasilon.

stälchen in concentrirte Schwefelsäure färben sie sich orange und ergeben eine gelbe Lösung.

$C_{19}H_{18}O_6$ . Ber. C 66.66, H 5.26.  
Gef. » 66.51, » 5.34.

Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, das Trimethylbrasilon, haben Gilbody und W. H. Perkin<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers durch Chromsäure »unter gewissen Bedingungen« erhalten. Dieselbe soll aber strohgelbe Nadeln vom Schmp.  $191^{\circ}$  bilden. Wir glauben, dass das Trimethylbrasilon trotz des bedeutenden Unterschieds im Schmelzpunkt und der gelben Farbe der Krystalle mit unserer Verbindung identisch ist<sup>2)</sup>, da beide Verbindungen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und beim Acetyliren vollständig gleich verhalten.

Bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers durch kalte Chromsäurelösung entsteht somit ein Körper, der zwei Wasserstoffatome weniger und ein Sauerstoffatom mehr enthält als das Ausgangsproduct. Unter Zugrundelegung der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki liess sich dieser Vorgang am einfachsten folgendermassen interpretiren. Es wird zunächst dasjenige tertiäre Wasserstoffatom, welches bei der Ueberführung des Brasilins in Brasilein oxydirt wird, hier gleichfalls in eine Hydroxylgruppe verwandelt, und es entsteht (ganz analog wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen) ein Carbinolderivat (I). Alsdann könnte unter Wegoxydation von zwei Wasserstoffatomen eine Diphenylbildung eintreten, sodass ein Phenanthranolderivat II entstehen würde.



Diese Interpretation ist jedoch unzulässig, da wir inzwischen<sup>3)</sup> gefunden haben<sup>3)</sup>, dass ein Umwandlungsproduct des Oxydationsproductes des Brasilintrimethyläthers bei der Alkalisplaltung *p*-Methoxysalicylsäure ergibt.

Wie wir aber bereits oben erwähnt haben, lässt die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki noch eine andere Erklärung für die Entstehung des Oxydationsproductes des Brasilintrimethyläthers zu.

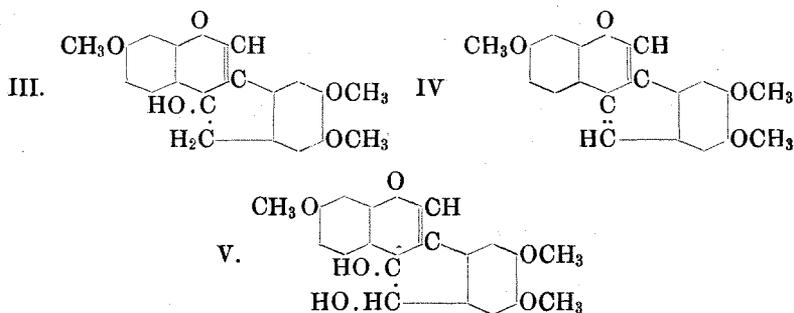
<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 15, 27; Chem. Centralblatt 1897, 750.

<sup>2)</sup> Vergl. auch die folgende Mittheilung.

<sup>3)</sup> s. die folgende Mittheilung.

So wie das Benzylacetone sich zum  $\gamma$ -Methylinden condensiren lässt<sup>1)</sup>, kann auch die Verbindung I ein Condensationsproduct von der Formel III ergeben.

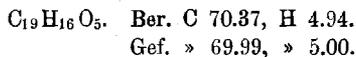
Das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers enthält indessen noch ein Sauerstoffatom mehr als die Verbindung III. Für die Aufnahme eines Sauerstoffatoms seitens der Verbindung III möchten wir folgende Erklärung geben. Heusler und Schiefer<sup>2)</sup> haben durch Oxydation des Indens Indanglykol erhalten. In analoger Weise kann auch ein Indenderivat von der Formel IV in ein Indandiolderivat V übergeführt werden.



Das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (V) wäre somit unserer Auffassung nach ein Glykol, kein Keton, wie es die HH. Gilbody und Perkin annehmen.

#### Wasserabspaltung aus dem Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.

Erhitzt man das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers über seinen Schmelzpunkt, oder kocht man es mit Alkalien, so verliert es ein Molekül Wasser und liefert einen Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 198° krystallisiert. Der Körper ist in Natronlauge schwer löslich.



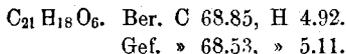
Diese Verbindung ist zweifellos identisch mit dem Dehydrotrimethylbrasilon, welches Gilbody und Perkin durch Erhitzen ihres Trimethylbrasilons über seinen Schmelzpunkt erhalten haben.

Ebenso wie das Dehydrotrimethylbrasilon von Gilbody und Perkin, lässt sich auch der von uns erhaltene Körper acetylieren und liefert ein Acetylderivat, das aus viel Alkohol oder besser aus Eis-

<sup>1)</sup> v. Miller und Rhode, diese Berichte 23, 1881 [1890].

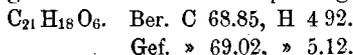
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 28 [1899].

essig-Alkohol in weissen, glänzenden Plättchen vom Schmp. 176° krystallisirt. Gilbody und Perkin haben diese Verbindung als identisch mit dem Trimethylmonoacetyldehydrobrasilin von Herzig<sup>1)</sup> angesprochen.



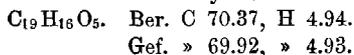
Zur Charakteristik dieses Körpers sei noch hinzugefügt, dass er beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure eine orange gefärbte Lösung ergibt.

Sehr leicht lässt sich die in Rede stehende Acetylverbindung direct aus dem Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers darstellen, wenn man es kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kocht. Es findet in diesem Falle neben dem Acetylierungsvorgang noch eine Wasserabspaltung statt.

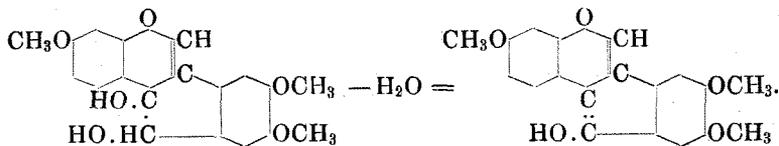


Wir haben somit die Darstellung des Brasilintrimethyläthers, seines Oxydationsproductes und der Acetyl-Anhydroverbindung des Letzteren so ausgearbeitet, dass diese Verbindungen nun mit leichter Mühe in beliebigen Quantitäten erhalten werden können — ein für die Chemie des Brasilins gewiss nicht unwichtiges Ergebniss.

Zur Controlle haben wir noch die eben beschriebene Acetylverbindung verseift. Man kann zu diesem Zwecke alkoholische Kalilauge, Natriumalkoholat oder starke, wässrige Natronlauge nehmen. Es resultirte die oben beschriebene Anhydroverbindung des Oxydationsproductes des Brasilintrimethyläthers.



Mittels der für das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers aufgestellten Formel lässt sich die Entstehung einer hydroxylhaltigen Anhydroverbindung folgendermaassen erklären:



#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Acetylverbindung des Körpers $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) lässt sich die beschriebene Acetylverbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$  entacetyliren und vollständig entmethyliren. Das resultirende Product krystallisirt aus verdünntem

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 16, 914 [1895].

Alkohol gewöhnlich in schwach grau gefärbten, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen matt werden, indem sie Gewichtsverlust erleiden. Rein weiss kann diese Verbindung erhalten werden, wenn man sie acetyliert und das umkrystallisirte Acetylderivat durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseift (s. Analyse II der luftrocknen Substanz).

$C_{16}H_{10}O_5 + H_2O$ . Ber. C 64.00, H 4.00,  $H_2O$  6.00.

Gef. » 63.92, 63.72, » 4.17, 4.24, » 5.90.

$C_{16}H_{10}O_5$ . Ber. C 68.08, H 3.54.

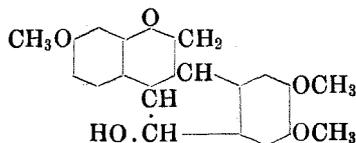
Gef. » 67.73, » 3.94.

In Natronlauge löst sich dieser Körper im ersten Augenblicke farblos auf, die Lösung absorbiert aber rasch Sauerstoff und wird schwach bräunlichroth. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure orange. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung erhält man eine grüne Färbung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt die Substanz über  $250^{\circ}$  sich langsam zu schwärzen und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei  $315^{\circ}$ . Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man eine Tetraacetylverbindung, welche aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp.  $239-240^{\circ}$  krystallisirt.

$C_{24}H_{18}O_9$ . Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.61, 63.71, » 4.13, 4.18.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir uns wiederholt die Frage vorgelegt haben, ob nicht doch Hr. W. H. Perkin Recht hat, dass im Brasilin der Hemipinsäurerest präformirt vorhanden ist, und ob die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki nicht folgendermaassen zu modificiren sei<sup>1)</sup>:



Mittels dieser Formel lassen sich die Reactionen des Brasilins gleichfalls erklären, jedoch nicht etwa einfacher als mittels der Formel von Feuerstein und Kostanecki. Unsere weiteren Versuche zielen darauf hin, Thatsachen zu finden, um mit aller Sicherheit zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Merkwürdiger Weise lässt W. H. Perkin in seinen Arbeiten diese Formel völlig unberücksichtigt. Sie ist neulich von Herzig bei der Discussion über die Perkin'schen Brasilinformeln angeführt worden (s. Monatshefte für Chem. 23, 165 [1902]). Wir verzichten, die Einwände, die Herzig gegen diese Formel erhebt, hier ausführlich zu besprechen.