

274. E. Bollina, St. v. Kostanecki und J. Tambor: Studien über das Brasilin.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 25. April 1902.)

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.

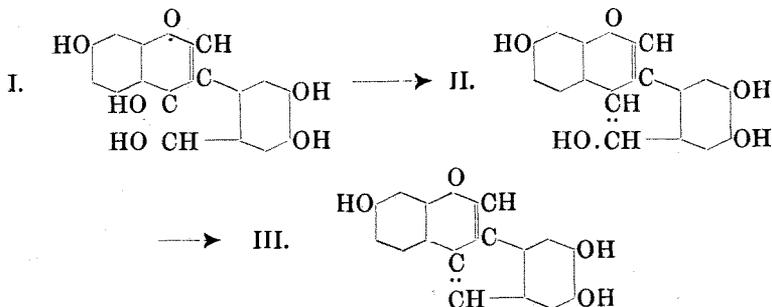
Trägt man das fein pulverisirte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers in starke Jodwasserstoffsäure (1.96) ein und erwärmt das Gemisch vorsichtig, so geht die Substanz bald in Lösung, und nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in Natriumbisulfatlösung eingetragen und der schwach gelblich gefärbte Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schwach grau gefärbte Blättchen, die bei 350° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid zuerst blau, dann grün gefärbt wird. Sie sind in Natronlauge leicht löslich, die Lösung ist farblos und fluorescirt blau. Auch die verdünnte alkoholische Lösung der reinen Verbindung zeigt bläuliche Fluorescenz. Die Analyse hat gezeigt, dass das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht nur vollständig entmethylirt wird, sondern dass es reducirt und anhydrisirt wird.

 $C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.

Gef. » 72.47, » 4.08.

Unter Zugrundelegung der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki lässt sich dieser Vorgang folgendermaassen erklären.

Das entmethylirte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (I) wird reducirt und liefert die Verbindung II, welche ein Molekül Wasser verliert und den Körper $C_{16}H_{10}O_4$ (III) ergiebt.



Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liefert der Körper $C_{16}H_{10}O_4$ eine Triacetylverbin-

dung, welche aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 245° krystallisirt.

$C_{22}H_{16}O_7$. Ber. C 67.34, H 4.08.
Gef. » 67.35, 67.10, » 4.33, 4.16.

Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf ihr »Trimethylbrasilon« haben bereits Gilbody und W. H. Perkin untersucht:

»Salpetersäure oxydirt Trimethylbrasilon unter Bildung von Nitro-*p*-methoxysalicylsäure, Schmp. 232°, und einer Verbindung der wahrscheinlichen Formel $C_{11}H_8O_5(OCH_3)_2$, gelbe Nadeln, die eine Acetylverbindung giebt, mit Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin reagirt und in verdünnten Alkalien eine intensiv purpurfarbene Lösung giebt. Diese Lösung erleidet bei mässiger Erwärmung Zersetzung, wobei *p*-Methoxysalicylsäure, Schmp. 157°, und zwei neutrale Substanzen entstehen vom Schmp. 118° und 206°, die die Formeln $C_{11}H_{14}O_6$ und $C_{12}H_{14}O_6$ zu haben scheinen.« (Chemisches Centralblatt 1899, I, 750.)

Wir haben das fein pulverisirte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers in kalte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.3) eingetragen und in quantitativer Ausbeute einen aus Eisessig-Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 225° krystallisirenden Körper erhalten, der in verdünnten Alkalien eine intensiv purpurfarbene Lösung gab. Diese Lösung erlitt bei mässiger Erwärmung eine Zersetzung, wobei *p*-Methoxysalicylsäure und zwei neutrale Substanzen (Schmp. 122° und 206°) entstanden. Die von uns erhaltene Verbindung erwies sich jedoch als stickstoffhaltig:

$C_{19}H_{19}NO_9$. Ber. C 56.30, H 4.69, N 3.45.
Gef. » 56.28, 56.32, » 4.81, 5.08, » 3.75, 3.61.

Bei der Behandlung mit kalter Salpetersäure wird somit das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers nitriert und nimmt gleichzeitig ein Molekül Wasser auf. Die Aufstellung einer Constitutionsformel für das entstandene Product möchten wir verschieben, bis wir die Untersuchung der beiden neutralen, stickstoffhaltigen Spaltungsproducte abgeschlossen haben.

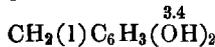
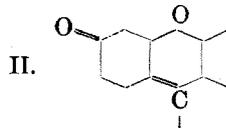
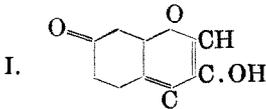
Die Ausbeute an diesen neutralen Körpern ist gering; die *p*-Methoxysalicylsäure erhält man in ziemlich befriedigender Ausbeute. Immerhin liegt in dem beschriebenen Nitrokörper das erste Brasilinderivat vor, welches bei gelinder Zersetzung mit Alkalien brauchbare Spaltungsproducte liefert.

Constitution des Brasileïns und des Hämateïns.

Nach der Aufstellung der Formel für das Brasilin haben Feuerstein und Kostanecki zwei Formeln für das Brasileïn vorge schlagen, eine chinoïde und eine ketonoïde. Sie gaben aber schon

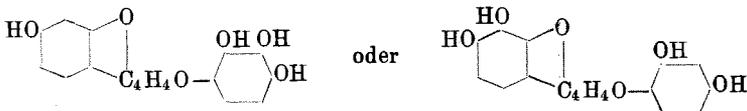
damals an, dass die chinoide Formel die Farbe der Brasileïnlacke »in einleuchtender Weise erklären würde«, und dass sie sich mit den Argumenten, welche Herzig¹⁾ gegen die chinoide Natur des Brasileïns angeführt hat, »durchaus nicht durchwegs einverstanden« erklären können. Nur eine einzige Thatsache stand mit der chinoïden Formel des Brasileïns im directen Widerspruch, nämlich die Angabe von Herzig, dass der Brasileïntrimethyläther eine Acetylverbindung liefert, die von Herzig untersucht wurde. Wenn man aber bedenkt, dass diese Verbindung durch Acetylirung eines Syrups gewonnen und sie selbst gleichfalls nicht krystallisirt erhalten wurde, so kann ihr keine entscheidende Bedeutung zugeschrieben werden, wenn andere Thatsachen zu Gunsten der chinoiden Formel sprechen. Wäre die ketonoïde Formel richtig, so dürfte auch der Brasilintrimethyläther sich zu dem Brasileïntrimethyläther oxydiren lassen, was jedoch bisher nicht beobachtet worden ist.

Ertheilt man nun dem Brasileïn die chinoïde Formel (I), so tritt auch die in der einschlägigen Literatur so oft betonte Analogie mit den Phtaleïnen sehr schön zum Vorschein. Diejenige Atomgruppierung (II), welche für den Farbstoffcharakter der Phtaleïne von wesentlicher Bedeutung ist, findet sich auch im Brasileïn.



Was die Constitution des Hämatoxylin anbelangt, so haben Feuerstein und Kostanecki im Jahre 1899 der Versammlung schweizerischer Naturforscher Folgendes mitgetheilt²⁾:

»Wenn die Ansicht richtig ist, dass das Hämatoxylin einen Resorcïn- und einen Pyrogallol-Rest enthält, so lassen sich für dasselbe den obigen Brasilinformeln ganz analoge Formeln aufstellen; nur muss man berücksichtigen, dass im Hämatoxylin die Lage des Resorcïnkernes nicht fixirt ist und dass somit zwei Fälle zu erwägen sind:

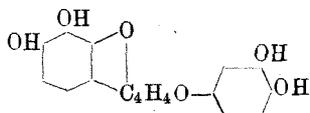


Gegen die erste Annahme spricht der Umstand, dass das Hämatoxylin bei der Oxydation das Oxydationsproduct von Schall und Dralle nicht

¹⁾ Monatsh. für Chem. 19, 738 [1898].

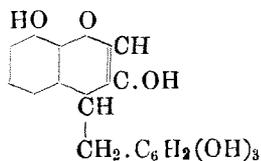
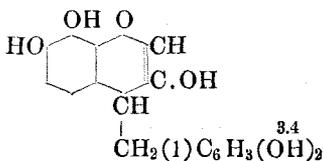
²⁾ Actes de la Société Helvétique des sciences naturelles 82, 62; Archives des sciences physiques et naturelles 1899.

liefert. Die Verfasser sind aber der Ansicht, dass der Nachweis des Resorcinkernes im Hämatoxylin nicht über alle Zweifel erhaben ist, und dass auch die folgende Formel für das Hämatoxylin:

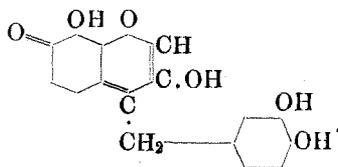


durchaus nicht ausgeschlossen erscheint.«

Ein halbes Jahr später erbrachten W. H. Perkin und Yates¹⁾ den Beweis, dass das Hämatoxylin neben dem Pyrogallolkern nicht einen Resorcinkern (Richard Meyer, diese Berichte 12, 1392 [1879]), sondern den Brenzcatechinrest enthält, Streng genommen, ergeben sich dann die beiden folgenden Formeln für das Hämatoxylin:



von denen die zweite Formel jedoch zu verwerfen ist, da aus der Arbeit von W. H. Perkin und Yates folgt, dass der Brenzcatechinrest im Hämatoxylin in derselben Weise wie im Brasilin gebunden ist. Dem Hämatein würde demnach die folgende Formel zukommen:



Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Proceedings Chem. Soc. 16, 107; chem. Centralbl. 1900, I, 1294.