

79. J. Herzig und J. Pollak: Ueber Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 21. Januar 1903.)

β -Trimethylbrasilon, $C_{19}H_{18}O_6$, reagirt mit Hydroxylamin-chlorhydrat unter Bildung eines schön krystallisirenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_5:NOH$, welcher bei 203—205° unter Aufschäumen schmilzt. Diese Verbindung scheidet sich direct aus, wenn man gleiche Mengen des β -Trimethylbrasilons und des Chlorhydrates in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute ist ziemlich gut. (Aus 5 g Substanz 3.8 resp. 4.2 g).

0.2307 g Sbst.: 0.5381 g CO_2 , 0.1056 g H_2O . — 0.2166 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{19}H_{19}NO_6$. Ber. C 63.86, H 5.32, N 3.92.

Gef. » 63.61, » 5.08, » 3.65.

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig verfärbt sich die Substanz ein wenig, doch ist die Zersetzung, wie die Analysen gezeigt haben, keine bedeutende.

Dieser vorläufig als β -Trimethylbrasilonoxim zu bezeichnende Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zehu Minuten gekocht, eine Substanz, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form schöner weisser Blättchen erhalten wird vom constanten Schmp. 179—182°. Die Analysen zeigen, dass ein Monoacetyl-derivat vorliegt.

0.2914 g Sbst.: 0.6743 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — 0.3744 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 761 mm). — 0.2623 g Sbst. nach Zeisel: 0.4636 g AgJ.

$C_{21}H_{21}NO_7$. Ber. C 63.15, H 5.25, N 3.50, OCH_3 23.30.

Gef. » 63.10, » 5.14, » 3.35, » 23.38.

Die Bildung dieser Stoffe ist am einfachsten zu erklären unter Annahme einer Carbonylgruppe im β -Trimethylbrasilon. Doch sind wir uns dessen bewusst, dass noch andere Möglichkeiten für die Erklärung berücksichtigt werden können. Hoffentlich werden die Reductionsversuche, welche im Gange sind, einiges Licht über die Constitution dieses Oxims verbreiten. Uebrigens scheint die Verbindung sich auch mit Alkalien und Mineralsäuren leicht zu zersetzen.

Wir waren ferner bestrebt, einzelne substituirte Derivate des β -Trimethylbrasilons, beziehungsweise des Brasileïns, darzustellen und zu studiren. Das nach Schall¹⁾ dargestellte Monobrom-trimethylbrasilin vom Schmp. 181—184° (Schall¹⁾) 180—181° erwies sich gegen Alkalien sehr beständig und liefert mit Chromsäure oxydirt

¹⁾ Schall und Dralle, diese Berichte 21, 3014 [1888].

Monobromtrimethylbrasilon. Aus Eisessig umkrystallisirt, Nadeln, welche bei 225° sich unter Bräunung zersetzen.

0.2513 g Sbst.: 0.4978 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.2073 g Sbst. nach Zeisel: 0.3534 g AgJ.

C₁₉H₁₇BrO₆. Ber. C 54.15, H 4.03, OCH₃ 22.09.
Gef. » 54.02, » 3.72, » 22.55.

Diese Substanz liefert nach dem Verfahren von W. H. Perkin ein Nitroproduct, dessen Studium noch nicht beendet ist. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, giebt die Verbindung das Monobrom-acetyl-trimethyl-dehydrobrasilin. Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 271—274°.

0.2082 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2436 g Sbst.: 0.1054 g Ag Br.

C₂₁H₁₇BrO₆. Ber. C 56.62, H 3.82, Br 17.97.
Gef. » 56.53, » 3.70, » 18.41.

Das von Buchka und Erek¹⁾ dargestellte Monobrombrasilin konnten wir nach Liebermann und Burg²⁾ mit Jodlösung in ein Brasileinderivat umwandeln.

Bei einer kleinen Modification der Nitrirungsmethode von W. H. Perkin erhält man beim Tetramethylhämatoxylen ein Dinitroderivat statt des bereits vom citirten Autor beschriebenen Mononitrokörpers. 10 g werden mit 50 ccm Eisessig und 25 ccm concentrirter Salpetersäure (1.41) auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die Substanz löst und die Lösung heller wird, worauf sich die Verbindung beim Eingiessen in Wasser krystallinisch ausscheidet. (Ausbeute 5 g aus 10 g). Aus Eisessig umkrystallisirt, gelbliche Nadeln vom Schmp. 187—192° unter Gasentwicklung und Bräunung.

0.1705 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 12.2 ccm N (13°, 763 mm). — 0.1543 g Sbst. nach Zeisel: 0.2991 g AgJ.

C₂₀H₂₀N₂O₁₂. Ber. C 50.00, H 4.16, N 5.83, OCH₃ 25.83.
Gef. » 49.76, » 4.02, » 5.86, » 25.64.

Aus Alkohol scheint die Substanz mit einem Molekül Alkohol zu krystallisiren, wie namentlich die Methoxylbestimmung gezeigt hat.

0.2562 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 737 mm). — 0.2107 g Sbst. nach Zeisel: 0.4685 g AgJ.

C₂₀H₂₀N₂O₁₂. C₂H₅.OH. Ber. N 5.32, OC₂H₅ 8.55, OCH₃ 23.57.
Gef. » 5.35, » 8.52, » 23.48.

In welcher Form der Alkohol gebunden ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Studium dieser Verbindung, sowie deren Zersetzung hat Hr. Vouk übernommen, welcher seiner Zeit darüber berichten wird.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1140 [1885].

²⁾ Diese Berichte 9, 1886 [1876].

Wir wollen aber schon heute erwähnen, dass die Substanz mit verdünnten Alkalien ganz ähnlich zu reagiren scheint, wie die von W. H. Perkin zuerst dargestellten Nitroverbindungen des Trimethylbrasilons beziehungsweise Tetramethylhämatoxyloons.

Beim β -Trimethylbrasilon entsteht auch nach dem modificirten Verfahren das alte, bereits bekannte Mononitroproduct von Perkin.

Bei allen bisher für das Brasilin aufgestellten Formeln bildet die Frage nach der Constitution des Brasileïns eine grosse Schwierigkeit. Kostanecki, sowie W. H. Perkin haben eine chinöide Structur angenommen, aber es lassen sich wichtige Momente dagegen anführen. Eine Möglichkeit ist bisher merkwürdiger Weise nie berücksichtigt worden, obwohl sie uns sehr berücksichtigenswerth erscheint. Das Brasileïn könnte die doppelte Formel $(C_{16}H_{12}O_5)_2$ besitzen und damit wäre eine Erklärung der Nichtreducirbarkeit zu Brasilin gegeben und eine Analogie zum Indigotin geschaffen, welche a priori sehr plausibel ist. Bisher konnte das Brasileïn nicht umkrystallisirt werden und war daher nie ganz rein. So enthielt das nach Liebermann und Burg dargestellte immer etwas Jod. Wir haben nun die Reindarstellung des Brasileïns in Angriff genommen und gedenken, mit dem gereinigten Präparat Versuche zur Bestimmung der Molekulargrösse desselben anzustellen.

Wien, I. chemisches Universitäts Laboratorium.

80. Aristides Kanitz: Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren.

(Eingegangen am 22. Januar 1903.)

Neuerdings sind über die Titirbarkeit der in Wasser unlöslichen Fettsäuren verschiedene Meinungen laut geworden¹⁾. Da ich zur gleichen Zeit für andere Untersuchungen die erreichbare Präcisität bei der Titration von hochmolekularen Fettsäuren festzustellen genöthigt war, habe ich eine beträchtliche Anzahl daraufbezügliche Versuche angestellt und Resultate erhalten, wovon mir Einiges mittheilungswerth erscheint.

Die Versuche wurden mit ganz reinen Kahlbaum'schen Präparaten von Palmitin-, Stearin-, und Oleïn-Säure angestellt. Um den Versuchsfehler möglichst klein zu machen, sind davon Mengen abgewogen worden, die zur Neutralisation etwa 30 ccm $n/10$ -Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte 35, 2874 und 3905 [1902].