

## 97. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Mit Rücksicht auf die Erklärung, welche Kostanecki und Lloyd<sup>1)</sup> von der Bildung der von uns mit Schwefelsäure und Alkohol dargestellten  $\beta$ -Trimethyldehydroderivate des Brasilins gegeben haben, war es sehr naheliegend, zu untersuchen, wie die Reaction verlaufen würde, wenn nur concentrirte Schwefelsäure allein zur Einwirkung käme, und wenn ausserdem jede Erwärmung vermieden würde. Versuche, die Hr. Galitzenstein angestellt hat, haben gezeigt, dass dabei kein Trimethyldehydrobrasilin entsteht, sondern eine Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Trimethylbrasilon selbst.

Trimethylbrasilon wird in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung über Glaswolle filtrirt und auf Eis gegossen, wobei sich ein krystallinischer Körper ausscheidet. Die ganze Operation darf nicht länger als zehn Minuten dauern, weil sonst die Bildung einer Dehydroverbindung constatirt werden kann.

Die oben erwähnte Ausscheidung lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und liefert eine krystallinische, weisse Substanz, welche constant bei 170—173° ohne jedes Aufschäumen schmilzt. Dieselbe kann in der Capillare langsam bis 220° erhitzt werden, ohne dass Gasentwicklung oder nur Verfärbung beobachtet werden kann. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

0.2024 g Sbst.: 0.4934 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O. — 0.2712 g Sbst.: 0.5697 g AgJ nach Zeisel.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 66.66, H 5.26, CH<sub>3</sub>O 27.19.

Gef. » 66.48, » 5.47, » 27.69.

Diese Verbindung bleibt bei kurzer Einwirkung (15 Minuten) von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollkommen intact, wie der Schmelzpunkt (170—174°) und folgende Analyse zeigen:

0.1864 g Sbst.: 0.4562 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 66.66, H 5.26.

Gef. » 66.74, » 5.53.

Bei 4—5-stündigem Kochen mit diesen Agentien wird der Körper verändert, liefert dabei aber nicht wie das Trimethylbrasilon  $\alpha$ -, sondern  $\beta$ -Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Weisse, lange Nadeln aus Alkohol, Schmp. 183—185°. Mischschmelzpunkt mit  $\beta$ -Verbindung 182—184°, mit  $\alpha$ -Verbindung 150—162°.

0.1678 g Sbst.: 0.3290 g AgJ nach Zeisel.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Ber. OCH<sub>3</sub> 25.41. Gef. OCH<sub>3</sub> 25.86.

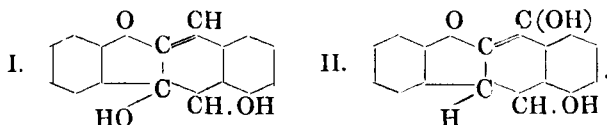
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2193 [1903].

Auch mit Alkohol und Schwefelsäure lässt sich die neue Substanz in  $\beta$ -Trimethyldehydrobrasilin umwandeln, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 215—220° schmilzt. Dieses giebt dann schon bei sehr kurzem Acetyliren  $\beta$ -Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Nadeln vom Schmp. 183—185°. Mischschmelzpunkt mit  $\beta$  182—181°, mit  $\alpha$  150—160°.

Mit Jodwasserstoff (1.7) entmethylyrt, liefert die Verbindung einen krystallinischen Körper, welcher ausführlich untersucht werden soll.

Lässt man die Lösung des Trimethylbrasilons in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit (40 Minuten) stehen, so geht die Reaction bis zur Bildung der  $\beta$ -Dehydroderivate. Wenn man dann das Reactionsproduct kurze Zeit acetylyrt, so bekommt man beim Umkrystallisiren aus Alkohol als erste Ausscheidung  $\beta$ -Acetyltrimethyldehydrobrasilin, und zwar mehr als 50 pCt. Immerhin lässt sich aber aus der Lauge das oben beschriebene Isomere des Trimethylbrasilons noch immer in einer zur Charakterisirung desselben genügenden Menge darstellen.

Das Resultat dieser Versuche widerspricht vorläufig nicht der Auffassung von Kostanecki und Lloyd, indem die neue Verbindung bereits ein Brasanderivat sein könnte (I oder II):



Ein endgültiges Urtheil wollen wir derzeit noch nicht fällen, und in Folge dessen ist auch die Benennung der Substanz vorläufig unterblieben. Versuche in Bezug auf die Oxydation, Nitrirung, Zinkstaubdestillation und Bildung von Oximen sind im Gange; wir möchten das Resultat derselben bei der Discussion dieser Frage noch verwerthen.

Die Untersuchung des Tetramethylhämatoxylons in dieser Richtung hat Hr. R. Fischer unternommen und gefunden, dass die Reaction vollkommen analog verläuft. Auch hier bildet sich eine isomere Verbindung, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 165—167° ohne jedes Aufschäumen schmilzt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.2514 g Sbst.: 0.5910 g CO<sub>2</sub>, 0.1206 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 0.4560 g AgJ nach Zeisel.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Ber. C 64.50, H 5.37, OCH<sub>3</sub> 33.33.  
Gef. » 64.11, » 5.33, » 33.69.

Diese Substanz lässt sich mit Natriumacetat und Anhydrid bei längerem Kochen in das  $\beta$ -Acetyl-tetramethyl-dehydrohämat-

oxylin umwandeln. Der Schmelzpunkt lag bei 193—196°. Mischschmelzpunkt mit  $\alpha$  165—171°, mit  $\beta$  192—194°.

0.2337 g Subst., bei 100° getrocknet, nach Zeisel: 0.5520 g AgJ.

$C_{16}H_5O(OCH_3)_4(O.C_2H_5O)$ . Ber.  $OCH_3$  31.31. Gef.  $OCH_3$  31.13.

Beim kurzen Behandeln mit den obigen Agentien bleibt die Verbindung unverändert.

Das oben in Bezug auf die längere Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon und auf die Entmethylirung des neuen Isomeren Mitgetheilte gilt *mutatis mutandis* auch für das Tetramethylhämatoxylin.

Das Studium beider Körper wird fortgesetzt.

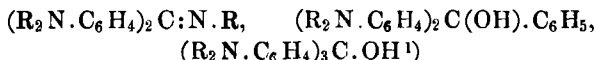
Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

### 98. J. v. Braun: Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffe.

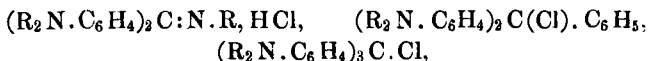
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

In der Gruppe der Farbstoffe, welche auf den Typus des zweifach oder dreifach amidirten Diphenyl- oder Triphenyl-Methans bezogen werden können (Auramin-, Malachitgrün- und Rosanilin-Reihe) ist bekanntlich bis auf den heutigen Tag eine Frage von principieller Wichtigkeit nicht mit voller Sicherheit entschieden worden: die Frage, welche Rolle die in den aromatischen Kernen befindlichen Amido- resp. alkylirten Amido-Gruppen bei der Salzbildung, d. h. bei der Entstehung der eigentlichen Farbstoffe aus den ihnen zu Grunde liegenden Basen, spielen. Während die Constitution dieser Letzteren als feststehend betrachtet werden kann und die allgemeinen Formeln



der den drei Farbstoffreihen zu Grunde liegenden Farbbasen kaum noch in Zweifel gezogen werden, ist man noch nicht ganz im Klaren über die Frage, ob bei der Einwirkung von Säuren (z. B. HCl) nur die an dem Methankohlenstoff befindlichen Gruppen ( $:N.R$  und  $.OH$ ) angegriffen werden:



<sup>1)</sup> R = Wasserstoff oder Alkyl.