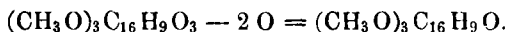


## 377. J. Herzig und J. Pollak: Ueber Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 30. Mai 1905.)

Trimethylbrasilon und Tetramethylhämatoxylin liefern bekanntlich mit Hydroxylaminchlorhydrat Verbindungen<sup>1)</sup>, welche der Zusammensetzung nach als Oxime angesprochen werden müssen. Im Gegensatz hierzu konnte bisher kein entsprechendes Phenylhydrazinderivat dieser Körper erhalten werden. Eine Erklärung dieses Widerspruches war aber durch die Beobachtung von Gilbody und Perkin<sup>2)</sup> gegeben, dass nämlich Trimethylbrasilon durch Phenylhydrazin reducirt wird unter Bildung von Desoxytrimethylbrasilon, gemäss der Gleichung:



Trotzdem haben wir Hrn. W. Kluger veranlasst, zu untersuchen, ob nicht neben dieser Substanz sich auch ein stickstoffhaltiges Derivat, bildet. Dieser Versuch wurde mit der vierfachen Menge Phenylhydrazin in einer Lösung von Eisessig (10-fach) ausgeführt. Ein glücklicher Zufall wollte es, dass gleich die richtige Temperatur getroffen wurde, sodass, trotzdem sich auch hier eine Gasentwicklung einstellte, doch ein ganz anderer Körper entstand, als der von Gilbody und Perkin beschriebene. Bei späteren Versuchen wurde immer nur das Desoxytrimethylbrasilon von Gilbody und Perkin erhalten. Endlich konnte constatirt werden, dass die Temperatur bei dieser Reaction eine grosse Rolle spielt. Lässt man die Einwirkung auf dem Wasserbade vor sich gehen, so entwickelt sich fast kein Stickstoff, und es bildet sich der Hauptsache nach die unten zu beschreibende stickstoffhaltige Substanz; wird hingegen sofort auf die Siedetemperatur des Eisessigs erhitzt, so tritt starke Stickstoffentwicklung ein, und es entsteht das Perkin'sche Desoxytrimethylbrasilon.

Die Reindarstellung der stickstoffhaltigen Verbindung geschieht durch Umkrystallisiren der sich aus Wasser ausscheidenden Substanz mittels Essigester. Sie krystallisirt in feinen, gelben Nadelchen, welche constant bei 239—242° (uncorr.) schmelzen. Es konnten gegen 40 pCt. des reinen Körpers erhalten werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

0.2515 g Sbst.: 0.6658 g CO<sub>2</sub>, 0.1168 g H<sub>2</sub>O. — 0.3909 g Sbst.: 23.25 ccm N (20°, 745 mm). — 0.1896 g Sbst. nach Zeisel: 0.3266 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 72.46, H 5.32, N 6.76, OCH<sub>3</sub> 22.44.  
Gef. » 72.19, » 5.15, » 6.82, » 22.73.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 398 und 3714 [1903].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 1040 [1902].

Wie aus den Analysenzahlen ersichtlich ist, dürfte ausser der normalen Hydrazonbildung wahrscheinlich unter Wasserabspaltung Ringschluss eingetreten sein. In Uebereinstimmung mit dieser Annahme ist die Verbindung auch nicht acetylirbar. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, liefert sie einen Körper, welcher durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt sich als unverändert erweist. Dafür spricht auch die Methoxybestimmung.

0.2152 g Stbst. nach Zeisel: 0.3673 g AgJ.

$C_{22}H_{13}N_2O(OCH_3)_3$ . Ber.  $OCH_3$  22.46. Gef.  $OCH_3$  22.52.

Das, wie oben erwähnt, erhaltene Desoxytrimethylbrasilon von Gilbody und Perkin haben wir durch Umkrystallisiren aus Benzol rein weiss dargestellt. Dasselbe schmilzt constant, aber sehr unscharf bei  $165-168^\circ$  (uncorr.); es beginnt aber schon früher, sich zu verfärben und zu bräunen. Die Angaben von Gilbody und Perkin lauten auch dementsprechend immer nur beiläufig (früher ca.  $173^\circ$ , jetzt nach einer brieflichen Mittheilung etwa  $168-170^\circ$ ). Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz zeigen eine Uebereinstimmung mit der von den oben genannten Autoren aufgestellten Formel.

0.2297 g Stbst.: 0.6193 g  $CO_2$ , 0.1167 g  $H_2O$ . — 0.2282 g Stbst. nach Zeisel: 0.5184 g AgJ. — Stickstoffbestimmung negativ.

$C_{16}H_9O(OCH_3)_3$ . Ber. C 73.54, H 5.80,  $OCH_3$  30.00.  
Gef. » 73.53, » 5.64, » 29.98.

Die einfachste Erklärung für die oben mitgetheilten Beobachtungen ist natürlich die, dass sich vorerst die stickstoffhaltige Verbindung  $C_{25}H_{22}N_2O_4$  bildet, und dass diese unter Reduction  $C_{19}H_{18}O_4$ ,  $N_2$  und  $C_6H_6$  liefert. Der directe Versuch widerspricht aber dieser Annahme. Durch Behandeln der gelben Substanz  $C_{25}H_{22}N_2O_4$  mit Phenylhydrazin und Essigsäure konnte bis jetzt kein Desoxytrimethylbrasilon erhalten werden. Der Körper bleibt dabei vielmehr vollkommen unverändert. Hierdurch wird die Auffassung nahe gelegt, dass zwei Formen des Trimethylbrasilons existiren, und dass für die Reduction zu  $C_{19}H_{18}O_4$  vielleicht nur die Enolform geeignet ist, während die Bildung des Phenylhydrazinderivates der Ketoform zufällt. Ein weiteres Studium wird hoffentlich noch Aufklärung bieten.

Beim Tetramethylhämatoxylon ist bis jetzt die Darstellung eines stickstoffhaltigen Derivates nicht gelungen. Schon bei Wasserbadtemperatur — Versuche bei Zimmertemperatur sollen noch ausgeführt werden — ist eine deutliche Gasentwicklung wahrnehmbar, und die dabei erhaltene Substanz ist analog dem Desoxytrimethylbrasilon von Gilbody und Perkin zusammengesetzt. Sie sei vorläufig Desoxytetramethylhämatoxylon benannt. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt constant, aber un-

scharf bei 170—175° (uncorr.) liegt. Die Analyse wurde mit vacuum-trockner Substanz ausgeführt.

0.2434 g Sbst.: 0.6298 g CO<sub>2</sub>, 0.1252 g H<sub>2</sub>O. — 0.3676 g Sbst. nach Zeisel: 1.0145 g AgJ. — Stickstoffbestimmung negativ.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Ber. C 70.58, H 5.88, OCH<sub>3</sub> 36.47.

Gef. » 70.57, » 5.68, » 36.45.

Das Studium der Desoxyderivate gedenken wir, nachdem Hr. Perkin sich nicht damit zu beschäftigen beabsichtigt, weiter fortzusetzen.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Trimethylbrasilon resp. Tetramethylhämatoxylon entstehen in der Wärme bekanntlich unter Wasserabspaltung die  $\beta$ -Dehydroderivate; in der Kälte konnten wir aber seiner Zeit Producte darstellen, welche der Formel nach mit dem Ausgangsmaterial isomer waren. Ein Theil unserer Beobachtungen über diese Substanzen ist bereits publicirt worden<sup>1)</sup>. Das Studium dieser interessanten Verbindungen wurde seither fortgesetzt und hauptsächlich in die Richtung der Nitroderivate geleitet, da hier wichtige Zersetzungsmöglichkeiten in Aussicht standen. Bei den Nitrirungen haben wir uns mit Erfolg der von Pictet<sup>2)</sup> angegebenen, aus Salpetersäure und Essigsäureanhydrid dargestellten Säure bedient. Bei dem Brasilonderivat wurde bis jetzt ein Mononitroderivat erhalten, während das entsprechende Hämatoxylonderivat sowohl eine Mononitro-, als auch eine Dinitro-Verbindung liefert. Wie vor auszusehen, zeigen diese Stoffe interessante Zersetzungen mit Alkalien und Säuren; sie sind sogar schon gegen die gewöhnliche Acetylrung nicht mehr resistent und liefern dabei krystallisirte Spaltproducte. Das Studium dieses Abbaues kann erst in einiger Zeit abgeschlossen werden und soll dann publicirt werden.

Wien. I. chem. Universitäts-Laboratorium.

### 378. Alwin S. Wheeler: Bestimmung von Methoxylgruppen in einigen Lignocellulosen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Nord-Carolina.]

(Eingegangen am 1. März 1905.)

Benedikt und Bamberger<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, dass die Methoxylgruppe ein stets vorhandener Bestandtheil der verholzten Zelle ist. Als Durchschnitt der von ihnen mit verschiedenen Hölzern ausgeführten 38 Bestimmungen ergab sich ein Gehalt von 2.62 pCt.,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 631 [1904]; Monatsh. f. Chem. 25, 880 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2526 [1902].

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. 11, 260 [1890].