

Ein Isoadenin gleicher Constitution haben auch Julius Tafel und Ach¹⁾ durch elektrolytische Reduction des Guanins zu Desoxyguanin und nachfolgende Oxydation mit Brom erhalten.

Die von ihnen angegebenen Reactionen, welche sich im wesentlichen auf die Bildung der Säure- und Metall Salze der Purine beziehen, fand ich an meinem Präparat bestätigt.

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

(Eingegangen am 10. Januar 1906.)

Vor einiger Zeit²⁾ haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimethylbrasilin, $C_{16}H_9O_3(OCH_3)_3$, unter bestimmten Bedingungen neben dem bekannten von Gilbody und Perkin bereits beschriebenen Desoxytrimethylbrasilin, $C_{16}H_9O(OCH_3)_3$, eine Verbindung $C_{22}H_{13}N_2O(OCH_3)_3$ entsteht, gemäss der Gleichung:

$$C_{16}H_9O_3(OCH_3)_3 + C_6H_8N_2 = C_{22}H_{13}N_2O(OCH_3)_3 + 2 H_2O.$$

Unsere vorläufige Annahme ging dahin, dass ausser der normalen Hydraxonbildung wahrscheinlich unter Wasserabspaltung Ringschluss eingetreten sei.

Wir haben weiterhin schon erwähnt, dass beim Tetramethylhämatoxylin die Darstellung eines stickstoffhaltigen Derivates nicht gelingen wollte, vielmehr entstand immer das dem Desoxytrimethylbrasilin entsprechende Desoxytetramethylhämatoxylin.

Unterdessen ist es Hrn. Mayrhofer nach einigen Fehlversuchen doch gelungen, die gesuchte Substanz aus dem Tetramethylhämatoxylin zu erhalten, und wir wollen nun diese Verbindung etwas genauer beschreiben.

Tetramethylhämatoxylin wurde mit der zehnfachen Menge Eisessig und der fünffachen Menge Phenylhydrazin 6—7 Tage stehen gelassen, wobei sich die feste Substanz nach und nach aufgelöst hatte. Nach dieser Zeit ist die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt und dann in Wasser gegossen worden. Die ausgeschiedene Masse konnte hierauf abgesaugt, mit warmem Wasser gut nachgewaschen und schliesslich im Vacuum getrocknet werden. Diese bisweilen schmierige Substanz, in der Wärme in Essigester gelöst, liefert als erste Fraction eine in gelben Nadelchen sich abscheidende Verbindung, welche in reinem Zustande bei 234—237° (uncorr.) schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1177 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 38, 2166 [1905].

Die Ausbeute ist nicht sehr gut (3.3 g aus 10 g).

Die Analyse des bei 110° getrockneten Productes ergab folgende Daten:

0.2852 g Sbst.: 0.6053 g CO₂, 0.1116 g H₂O. — 0.4259 g Sbst.: 24.75 ccm N (24°, 749 mm). — 0.2097 g Sbst. (nach Zeisel): 0.4406 g AgJ.

C₂₂H₁₃N₂O(OCH₃)₄. Ber. C 70.27, H 5.40, N 6.30, OCH₃ 27.92.
Gef. » 70.18, » 5.27, » 6.61, » 27.75.

Die Substanz bleibt unverändert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, sowie auch beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin (fünffache Menge) in essigsaurer Lösung. In beiden Fällen konnte die entstehende Verbindung durch Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als nicht verändert charakterisirt werden.

Der Zusammenhang zwischen der Oximbildung einerseits und den entsprechenden, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entstehenden stickstoffhaltigen Verbindungen andererseits liess sich sowohl beim Trimethylbrasilon, als auch beim Tetramethylhämatoxylen experimentell nachweisen. Die vermuthlichen Oxime mit der fünffachen Menge Phenylhydrazin und Eisessig (zehnfache Menge) unter Rückfluss gekocht, lieferten nach entsprechender Behandlung (Eingiessen in Wasser, Absaugen, Waschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus Essigester) Substanzen, welche nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit den beschriebenen mittels Phenylhydrazin aus dem Trimethylbrasilon resp. Tetramethylhämatoxylen erhaltenen Körpern identificirt werden konnten.

Die Umwandlung der Phenylhydrazinderivate in die Oxime gelingt, wie vorauszusehen, nicht. Vielmehr erweisen sich erstere gegen die Einwirkung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (5-fach) resistent und sind selbst nach fünfständigem Kochen am Rückflusskühler vollkommen unverändert.

Das Phenylhydrazinderivat des Trimethylbrasilons, für sich nicht acetylirbar, lässt sich nach Versuchen des Hrn. Schuloff sehr leicht gleichzeitig reduciren und acetyliren. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von Zinkstaub behandelt, wird die Lösung nach kurzer Zeit farblos, und man erhält nach dem Absaugen vom Zinkstaub und Eingiessen in Wasser eine weisse, krystallinische Substanz, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 214—217° zeigt. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Stoffes zeigt, dass ein dihydrirtes, monoacetylirtes Product vorliegt.

0.2015 g Sbst.: 0.5192 g CO₂, 0.1011 g H₂O. — 0.1957 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2988 g AgJ.

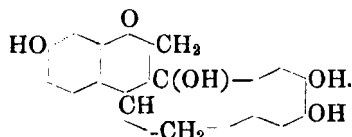
C₂₂H₁₄N₂O(OCH₃)₃(C₂H₃O) Ber. C 70.74, H 5.67, OCH₃ 20.30.
Gef. » 70.27, » 5.57, » 20.16.

Diese Verbindung lässt sich durch Verseifen mit 10-procentiger, alkoholischer Schwefelsäure und nachheriges Behandeln mit Ferrichlorid in den ursprünglichen gelben Körper vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 240—243° zurückverwandeln.

Reducirt man das Phenylhydrazinderivat direct mit Zinkstaub in Eisessig, so resultirt ein vorläufig nicht krystallinisches Product, welches aber bei der Acetylirung die oben beschriebene Acetylverbindung liefert. Wir hoffen, diese amorphe Masse auch methyiren und durch Untersuchung der so entstehenden, voraussichtlich krystallinischen Verbindung den stricten Nachweis erbringen zu können, dass das nach der Reduction auftretende, substituierbare Wasserstoffatom am Stickstoff sitzt. Vielleicht wird sich dieses Methylderivat auch aus dem Acetylproducte direct mit Hülfe der von Herzig und Tichatschek in der folgenden Abhandlung publicirten Methode herstellen lassen.

Durch die oben mitgetheilten Thatsachen wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dass das Trimethylbrasilon als Keton reagirt, und es spricht gegen die Ketonnatur nur die Erscheinung, dass wir bis jetzt bei der Reduction des Oxims keinen in Säure löslichen Körper erhalten konnten. Sehr stark kann aber dieses negative Moment bei der Möglichkeit verschiedenartiger Umwandlungen nicht in's Gewicht fallen. Jedenfalls können wir aber soweit gehen, dass wir jeder Structurformel des Brasilins, welche die Ketonnatur des Trimethylbrasilons möglich macht, den Vorzug geben, wenn sie sonst keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bietet.

Derartige Schemata sind bereits wiederholt aufgestellt worden, und haben wir uns in der letzten Zeit mit der Verificirung des folgenden, bisher nicht in Betracht gezogenen, Structurbildes für das Brasilin befasst:



Dieser Ausdruck erklärt mehr oder weniger glatt so ziemlich alle bis jetzt bekannten Thatsachen und ist der von Pfeiffer¹⁾ seiner Zeit aufgestellten Formel ähnlich aufgebaut. Wir wollen aber nicht verhehlen, dass bei der Discussion noch einige ziemlich unwahrscheinliche Annahmen gemacht werden müssen. Das genaue Eingehen auf diese Verhältnisse würde hier zu weit führen, und wir behalten uns dasselbe für einen anderen Ort vor.

Wien. I. chem. Univ.-Laboratorium.

¹⁾ Chem. Zeitschrift 3, 390 und 420 [1904].