

von derselben Größenordnung wie die des C-H-Bandes bei 3.2μ . Beim Benzylmercaptan (Fig. 1) und Thio-*p*-kresol (Fig. 3) hat sich die Intensität dieser beiden Absorptionsbänder geändert: das $3.9\text{-}\mu$ -Band läßt eine Abnahme in der Intensität im Vergleich mit dem C-H-Band bei 3.3μ erkennen. In diesem Zusammenhang ist natürlich zu berücksichtigen, daß das C-H-Band die Resultante aus dem Aryl-C-H-Band bei 3.25μ und dem Alkyl-C-H-Band bei 3.4μ ist. Die relative Intensität des $3.9\text{-}\mu$ -Bandes erreicht, wie ebenfalls ersichtlich ist, ihren geringsten Betrag bei den reinen Alkylmercaptanen und ihren höchsten Wert bei den reinen Arylverbindungen. Bei den Arylalkylmercaptanen (Benzyl) und den Alkylarylmercaptanen (Thio-*p*-kresol) nimmt die Intensität einen mittleren Wert an.

In bezug auf den Ursprung der $3.9\text{-}\mu$ -Bandes der Mercaptane hat sich noch nichts Näheres ermitteln lassen. In dieser Hinsicht ist jedoch eine ganz neue Arbeit von Ellis⁷⁾ von besonderem Interesse. Der Letztgenannte hat die Absorptionsspektren einer Reihe von organischen Schwefelverbindungen, zu welchen auch sämtliche in dieser und der früheren Arbeit von mir untersuchten Mercaptane und Sulfide gehören, in der infraroten Region mit den kürzeren Wellenlängen zwischen 0.59 und 2.8μ studiert. Er fand bei 2.0μ eine für die Mercaptane charakteristische Absorption, die bei den Sulfiden fehlt. Seiner Ansicht nach ist diese $2.0\text{-}\mu$ -Bande wahrscheinlich die harmonische Oberschwingung zu dem $3.9\text{-}\mu$ -Band.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die infraroten Absorptionsspektren des Benzylmercaptans, Thiohenols und Thio-*p*-kresols, sowie des Dibenzyl- und Diphenylsulfids zwischen 1.0 und 12.0μ untersucht.

2. Ein gut erkennbares Absorptionsband bei 3.9μ , das bei den Mercaptanen vorhanden ist, bei den Sulfiden aber fehlt, ermöglicht eine weitere Ausdehnung des positiven Verfahrens zur qualitativen Unterscheidung zwischen diesen beiden Klassen von Verbindungen, das bereits bei der voraufgegangenen Prüfung der entsprechenden aliphatischen Verbindungen aufgefunden worden war.

3. Die relative Intensität des $3.9\text{-}\mu$ -Bandes hat ihren Maximalwert bei den reinen Arylmercaptanen und ihren Minimalwert bei den reinen Alkylmercaptanen. Bei den Arylalkyl- und Alkylarylmercaptanen ist diese Intensität annähernd gleich groß, und zwar liegt sie ihrem relativen Werte nach zwischen der Intensität bei den Aryl- und den Alkylmercaptanen.

299. P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems: Über die Reduktion des Trimethyl-brasilons und des Tetramethylhämatoxylons (VIII. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage).

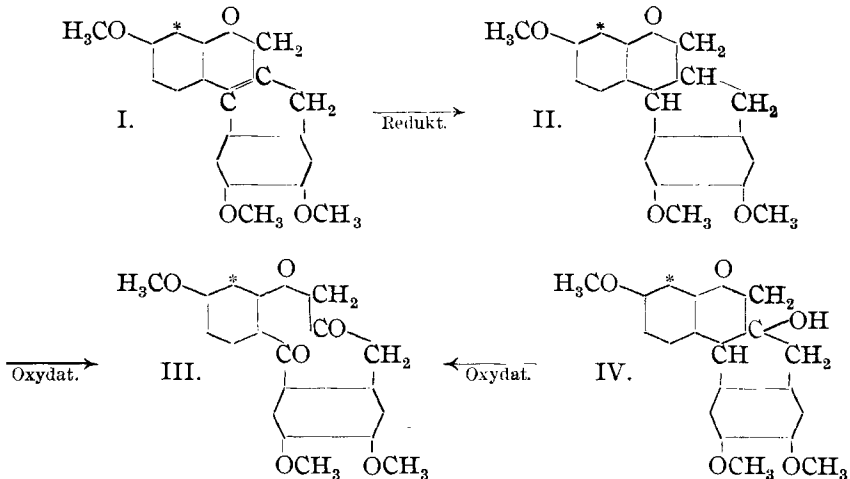
(Eingegangen am 15. August 1928.)

In unseren letzten Mitteilungen über Synthesen in der Brasilin-Reihe¹⁾ haben wir die Synthese des Trimethyl-anhydrobrasilins (I), seine Reduktion zum Trimethyl-desoxybrasilin (II) und die Oxydation des letzteren zum

⁷⁾ J. W. Ellis, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2114 [1928].

¹⁾ P. Pfeiffer und H. Oberlin, B. **60**, 2142 [1927]; P. Pfeiffer, E. Haack und J. Willems, B. **61**, 294 [1928]; P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems, B. **61**, 839 [1928].

Trimethyl-brasilon (III), dem bekannten Oxydationsprodukt des Trimethyl-brasilins (IV), beschrieben²⁾:



In der Hämatoxylin-Reihe, deren Verbindungen sich von denen der Brasilin-Reihe nur dadurch unterscheiden, daß sie an der mit einem Sternchen versehenen Stelle noch ein Methoxyl enthalten, konnten die entsprechenden Verbindungen: Tetramethyl-anhydrohämatoxylin, Tetramethyl-desoxyhämatoxylin und Tetramethyl-hämatoxylin synthetisiert werden.

Damit ist die Konstitution der beiden Naturstoffe Brasilin und Hämatoxylin bis auf die Stellung der alkohol. Hydroxylgruppe einwandfrei auf synthetischem Wege bewiesen. Die alkohol. Hydroxylgruppe könnte auf Grund der bisherigen synthetischen Versuche auch in der benachbarten CH-Gruppe sitzen; doch ist diese Stellung nach dem gesamten chemischen Verhalten des Brasilins und Hämatoxylics ausgeschlossen.

Zur völligen Synthese der beiden methylierten Naturprodukte mußte nun versucht werden, Trimethyl-brasilon durch Reduktion in Trimethyl-brasilin und Tetramethyl-hämatoxylin auf gleiche Weise in Tetramethyl-hämatoxylin, also III in IV überzuführen. Über unsere bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Reduktionsversuche soll schon heute berichtet werden, da sich im letzten Heft des Journ. chem. Soc. London eine Arbeit von Perkin, Ray und Robinson (l. c.) befindet, welche die gleichen Ziele wie die unsrige verfolgt. Es ist uns zwar noch nicht gelungen, die beiden methylierten Naturprodukte selbst zu synthetisieren, immerhin konnten wir Verbindungen erhalten, die isomer zu diesen sind.

Zu einem Dioxykörper der Brasilin-Reihe gelangten wir in recht glatter Reaktion, als wie Trimethyl-brasilon in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin-

²⁾ Die Reaktionsfolge I—III ist inzwischen auch von W. H. Perkin jun., J. N. Ray und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1504, beschrieben worden. Ihr Dihydro-Produkt schmilzt in Übereinstimmung mit unserem Befund (109°) bei 107—109°.

mehr reduzierten. Er bildet schneeweiße, zu Drusen vereinigte Nadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium der Formel:

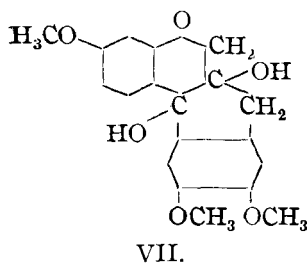
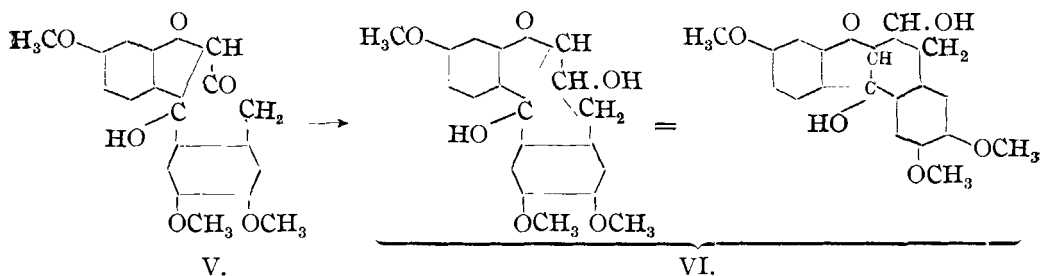


entsprechen und scharf bei 151–152° schmelzen; bei 100° im Vakuum werden sie völlig wasser-frei. Näher charakterisiert wurde die Substanz durch ihr Mono-*p*-nitrobenzoyl-Derivat vom Schmp. 103–105°.

Wahrscheinlich ist unsere Verbindung identisch mit dem von den englischen Forschern durch Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf die Eisessig-Lösung des Trimethyl-brasilons erhaltenen Reduktionsprodukt. Zwar schmilzt das letztere, dem die Formel $C_{19}H_{20}O_6, \frac{1}{2} H_2O$ zuerteilt wird, bei 129°, doch stimmen die Farbenreaktionen völlig überein. Unsere Verbindung löst sich wie die Perkinsche in konz. Schwefelsäure mit tief-blaustichigroter Farbe (und blauem Ablauf), die beim Erwärmen in braun umschlägt und dann eine intensiv grüne Fluoreszenz annimmt.

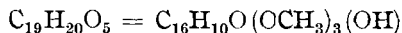
Unser Dioxykörper entsteht auch in guter Ausbeute, wenn man Trimethyl-brasilon in Eisessig-Benzol-Lösung mit Magnesium reduziert. Von Nebenprodukten dieser Reaktion konnten wir bisher eine Verbindung vom Schmp. 267°, die mit Schwefelsäure eine ausgesprochen grüne Halochromie zeigt, und eine weitere vom Schmp. 285°, die sich in Schwefelsäure primär gelb löst, in reinem Zustande isolieren.

Wir sind der Ansicht, daß der Dioxykörper vom Schmp. 152–153° nicht der eigentlichen Brasilin-Reihe angehört, vielmehr durch Reduktion der tautomeren Form V des Trimethyl-brasilons entsteht, also die Formel VI besitzt:



Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß es nicht gelingt, das Reduktionsprodukt durch Oxydation mit Chromsäure wieder in Trimethyl-brasilon zurückzuverwandeln, was möglich sein müßte, wenn eine Verbindung der Formel VII, also ein Trimethyl-oxy-brasilin, vorläge. Durch Oxydation mit Chromsäure bildet sich eine Carbonsäure vom Schmp. 225°, die noch näher untersucht wird³⁾.

Als wir nun Trimethyl-brasilon in Eisessig-Alkohol-Lösung mit einem möglichst starken Reduktionsmittel, mit Natrium-amalgam behandelten, erhielten wir einen Mono-oxykörper, der, wie die Formel:



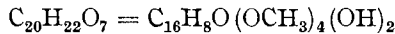
³⁾ Die englischen Forscher halten ihren Dioxykörper vom Schmp. 129° ebenfalls für eine Verbindung der Isoreihe.

zeigt, die gleiche Zusammensetzung wie Trimethyl-brasilin hat. Daß er aber mit dem methylierten Naturprodukt nicht identisch, sondern isomer ist, ergibt sich ohne weiteres aus der folgenden Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Verbindungen:

	Schmelzpunkte	H ₂ SO ₄ -Reaktion	Reaktion der festen Subst. mit Brom
Trimethyl-brasilin	138—139°	gelborange mit grünstichig gelbem Ablauf; dunkelt nach.	sofort Blaurotfärbung; längere Zeit haltbar.
synthetisches Produkt	133—134°	blutrot mit blutrotem Ablauf.	primär violettschwarze Färbung mit Bromdampf; verschwindet bald.

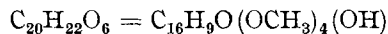
Das Acetylderivat des synthetischen Monoxykörpers bildet glänzende, glasharte Nadeln, die bei 123—124° schmelzen.

Das Tetramethyl-hämatoxyton schließt sich in seinem Verhalten gegen Reduktionsmittel weitgehend dem Trimethyl-brasilin an. Durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr wird es in guter Ausbeute zu einem Dioxykörper reduziert, der in glänzenden, farblosen Blättchen kristallisiert, bei 185—188° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und rein blauem Ablauf löst. Er besitzt die empirische Formel:



und ist seinen ganzen Eigenschaften nach als ein Methoxyderivat des Dioxykörpers der Brasilin-Reihe vom Schmp. 152—153° aufzufassen. Durch Chromsäure läßt er sich nicht in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln⁴⁾. Sein Monacetylderivat schmilzt bei 150—152°, sein Mono-*p*-nitrobenzoylderivat bei 177—178°.

Der gleiche Dioxykörper vom Schmp. 185—188° entsteht auch bei der Reduktion der Eisessig-Benzol-Lösung des Tetramethyl-hämatoxytons mit Magnesium. Bei dieser Reaktion bildet sich aber noch eine Reihe weiterer Produkte, von denen zwei bisher näher charakterisiert wurden. Das eine dieser Produkte, dessen Analyse am besten auf die Formel C₂₀H₂₂O₇ stimmt, schmilzt unter Aufschäumen bei 283° und löst sich in konz. Schwefelsäure primär mit grügelber Farbe; das zweite bildet farblose Krystalle vom Schmp. 188—192° und ist gemäß der Formel:

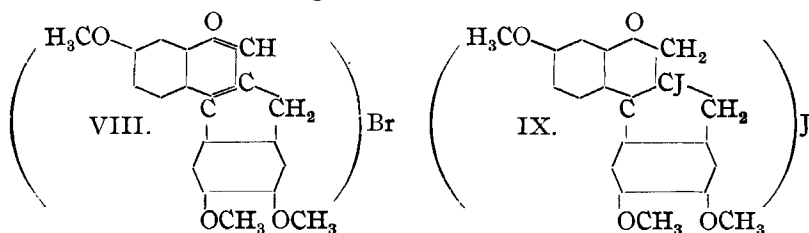


isomer mit dem tetramethylierten Hämatoxylin, von dem es sich ganz charakteristisch durch seine Eigenschaften unterscheidet:

	Schmelzpunkte	H ₂ SO ₄ -Reaktion	Reaktion der festen Subst. mit Brom
Tetramethyl-hämatoxylin	142°	gelb mit fast farblosem Ablauf; nachdunkelnd.	sofort Rotfärbung; längere Zeit haltbar.
synthetisches Produkt	188—192°	purpurrot mit purpurrotem Ablauf.	Bromdampf gibt zunächst keine Färbung.

⁴⁾ Beim oxydativen Abbau entsteht eine Carbonsäure.

Bevor wir die Reduktionsversuche mit Trimethyl-brasilon und Tetramethyl-hämatoxylon begannen, haben wir versucht, dadurch einen Schritt vorwärts zu kommen, daß wir an das Trimethyl-anhydrobrasilin (I) Brom und Jod addierten. Behandelt man die Verbindung I vorsichtig mit Brom, so erhält man über eine nicht isolierbare rote Zwischenphase, unter primärer Anlagerung von Brom an die Doppelbindung und sekundärer Bromwasserstoff-Abspaltung, das in Lösung grün fluoreszierende Pyrylium-salz VIII, dessen Entstehung leicht verständlich ist:



Läßt man aber auf Trimethyl-anhydrobrasilin Jod einwirken, so entsteht in glatter Reaktion ein rotbraun gefärbtes, krystallisiertes Dijodid, dem wir die Formel IX zuschreiben. Schüttelt man dieses in Wasser fast unlösliche Salz in wäßriger Aufschlämmung mit Silbernitrat, so bildet sich primär eine schön rot gefärbte Lösung, die offenbar das entsprechende Jodnitrat enthält. Leider läßt sich dieses rote Salz nicht in festem Zustande fassen, da es schon nach ganz kurzer Zeit unter Jodwasserstoff-Abspaltung in ein grün fluoreszierendes Pyryliumsalz übergeht.

Die vorliegende Arbeit wird weiter fortgesetzt, vor allem sind Versuche im Gange, methyl-freie Vertreter der Brasilin- und Hämatoxylin-Reihe zu synthetisieren.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Brom und Jod auf Trimethyl-anhydrobrasilin.

Gibt man zu einer Lösung von 0.05 g Trimethyl-anhydrobrasilin in 20 ccm absol. Benzol 1.0 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1.2 g Brom in 50 ccm Benzol, so bildet sich sofort eine tief carminrote Lösung und ein carminroter Niederschlag. Die Lösung entfärbt sich aber schnell, der carminrote Niederschlag verschwindet wieder und macht einer orangefarbenen, körnigen Verbindung Platz, die nach einigen Minuten abfiltriert, auf dem Filter mit etwas Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, beim Erhitzen wird sie oberhalb 170° dunkel und verkohlt allmählich.

In diesem Bromierungsprodukt, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löst, liegt ein Pyryliumbromid vor, dessen Brom-Gehalt etwas höher ist, als der Formel (C₁₉H₁₇O₄)Br entspricht.

11.600 mg Sbst.: 6.033 mg AgBr. — Ber. Br 20.57. Gef. Br 22.13.

Das Salz läßt sich so umkrystallisieren, daß man das Rohprodukt in warmem, HBr-haltigem Eisessig löst und die noch warme Lösung mit Wasser versetzt. Orangefarbene, mikroskopische Nadelchen.

Zur Addition von Jod an Trimethyl-anhydrobrasilin fügt man zu einer Lösung von 0.1 g Anhydroverbindung in 75 ccm absol. Benzol 7.5 ccm einer

1-proz. benzolischen Jod-Lösung. Es entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag von dunklen, rotbraunen, mikroskopischen Nadelchen, die einen kupfrigen Glanz zeigen und beim Verreiben ein rotes Pulver von der Farbe des roten Phosphors geben. Sie werden mit wenig Benzol gewaschen und im Vakuum neben Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute etwa 0.15 g; Schmp. 175° unt. Zers.

7.385 mg Sbst.: 6.164 mg AgJ. — (C₁₀H₁₈O₄J). Ber. J 45.01. Gef. J 45.12.

Das Jodid ist fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Erwärmt man die Verbindung mit organischen Flüssigkeiten, so bilden sich meist schwach gelb gefärbte Lösungen mit grüner Fluoreszenz (Pyrylium-salz-Bildung). Versetzt man eine Aufschlämmung des Salzes in Wasser mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat und schüttelt gut durch, so entsteht zunächst eine schön rote Lösung, deren Farbe nach kurzer Zeit in gelb umschlägt, wobei die typische Fluoreszenz der Pyryliumsalze der Brasilin-Reihe auftritt. In Acetonitril ist das Jodid spielend mit gelbroter Farbe löslich; allmählich geht die Farbe in ein grünstichiges Braungelb über; schon von Anfang an macht sich eine grüne Fluoreszenz bemerkbar.

2. Katalytische Reduktion des Trimethyl-brasilons.

Man schlämmt in einer Schüttelbirne 3 g Trimethyl-brasilon in 100 ccm Eisessig auf, gibt 0.8 g Platinmohr hinzu, schließt an einen Wasserstoff-Gasometer an und schüttelt gut durch. Die Reduktion verläuft recht glatt. Sobald der berechnete Wasserstoff-Verbrauch um etwa 20% überschritten ist (die Aufnahme ist dann bedeutend langsamer geworden), unterbricht man den Versuch, filtriert vom Platin ab und läßt das Filtrat im Vakuum über festem Kali eindunsten. Es hinterbleiben hellbräunliche Krystalle, die in einer geringen Menge einer öligen Flüssigkeit eingebettet sind. Sie werden mehrfach aus gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert.

Der reine Dioxykörper bildet schneeweiße, zu Drusen vereinigte Nadeln. Ausbeute an reiner Verbindung 2 g. Werden die Krystalle nur kurze Zeit (1–2 Tage) über Chlorcalcium aufbewahrt, so beginnen sie bei schnellem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 125° zu sintern; bei 150–151° sind sie klar durchgeschmolzen. Wird die Substanz 14 Tage über Chlorcalcium ins Vakuum gestellt, so schmilzt sie, ohne vorher zu sintern, glatt bei 151–152° durch. Eine solche Substanzprobe wurde analysiert; sie stellt ein Monohydrat der Formel C₁₉H₂₀O₆, H₂O dar, welches seinen Wassergehalt bei 100° im Vakuum völlig verliert.

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure tief blautichig rot mit blauem Ablauf. Durch Chromsäure in Eisessig wird sie zu einer Säure vom Schmp. 225° abgebaut, über die bald berichtet werden soll; Trimethyl-brasilon bildet sich unter den von uns angewandten Bedingungen, die denen des oxydativen Abbaus des Trimethyl-brasilins entsprechen, nicht.

37.600 mg Sbst. verloren bei 100° im Vakuum 1.955 mg an Gewicht. — 3.742 mg Sbst.: 8.621 mg CO₂, 1.954 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₆, H₂O. Ber. H₂O 4.97, C 62.97, H 6.12. Gef. H₂O 5.20, C 62.85, H 5.84.

Zur Überführung in ein Nitro-benzoyl-Derivat wird die Lösung von 1 g Dioxykörper und 1.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in wenig Pyridin etwa 3 Stdn. bis fast zum Sieden erhitzt. Dann wird das Reaktionsprodukt vorsichtig in wäßriges Ammoniak gegossen und der graugrüne, halb-

festen Niederschlag 2-mal aus Benzol-Lösung mit Petroläther umgefällt. Hellgelbe, durchsichtige, glasharte Plättchen, die bei 98° weich werden und bei $103-105^{\circ}$ schmelzen.

6.555 mg Subst.: 0.153 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{10}H_{19}O_5$ (O.CO.C₆H₄.NO₂). Ber. N 2.84. Gef. N 2.70.

3. Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Magnesium.

Man turbiniert ein Gemisch von 15 g Trimethyl-brasilon, 500 ccm Benzol und 7 g Magnesium-Spänen und fügt unter Wasser-Kühlung allmählich 125 ccm Eisessig hinzu, dann nach etwa 3 Stdn. weiterhin 3 g Magnesium und 25 ccm Eisessig. Nach 9-stdg. Versuchsdauer versetzt man den dünnflüssigen Brei mit dem doppelten Volumen Wasser, läßt über Nacht stehen und filtriert den weißen, krystallinischen Niederschlag ab (Krystallisation I; 8 g). Dann hebt man die Benzol-Schicht ab und verdampft das Benzol. Es hinterbleibt eine braune Krystallmasse (Krystallisation II; 7 g). Die wäßrige Mutterlauge gibt nach dem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Benzol keine weiteren nennenswerten Ausbeuten an Reduktionsprodukten. Die vereinigten Krystallisationen I und II wurden mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Mutterlauge der ersten alkohol. Krystallisation gab nach dem Einengen kleine kompakte Kryställchen, die durch Lösen in viel heißem Eisessig und Zusatz von Wasser zur Eisessig-Lösung umkrystallisiert wurden. Mikrokrystalline, kompakte, farblose Kryställchen, die bei 267° unt. Zers. schmelzen und in reinem Zustande in Alkohol, Benzol usw. fast unlöslich sind. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit dunkelgrüner Farbe und hellgrünem Ablauf. Die alkohol. Mutterlauge der kleinen, kompakten Kryställchen (Schmp. 267°) enthielt geringe Mengen des Dioxykörpers vom Schmp. $151-152^{\circ}$, der sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-rotter Farbe und blauem Ablauf löst (siehe die katalytische Reduktion des Trimethyl-brasilons); außerdem war in ihr noch eine geringe Menge eines Reduktionsproduktes mit roter Halochromie-Farbe enthalten.

Beim Umlösen der vereinigten Krystallisationen I und II aus Alkohol erhält man als schwerlösliches Hauptprodukt den obigen Dioxykörper vom Schmp. $151-152^{\circ}$ (bläulich-rote Halochromie). Außerdem läßt sich noch etwas von dem Körper vom Schmp. 267° (grüne Halochromie) und dann noch eine Verbindung vom Schmp. 285° isolieren, deren Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rein gelb ist und in kurzer Zeit braun wird. Die letztere Verbindung, die aus feinen, farblosen Nadeln besteht, läßt sich leichter in reinem Zustande erhalten, wenn man die mit Wasser versetzte ursprüngliche Reduktionsmasse unter Zusatz von Petroläther aufarbeitet.

4. Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natrium-amalgam.

Man löst 3 g Trimethyl-brasilon in einem heißen Gemisch von 75 ccm Eisessig + 75 ccm Alkohol, kühlt ab und fügt in kleinen Stücken unter Schütteln Natrium-amalgam hinzu, hergestellt aus 200 g Quecksilber und 3 g Natrium, wobei man dafür sorgt, daß die Reaktions-Temperatur etwa 60° beträgt. Mit der Zugabe einer neuen Menge Natrium-amalgam wird jedesmal gewartet, bis die durch den letzten Anteil hervorgerufene Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hat.

Nach Beendigung des Versuches läßt man die Reaktionsmasse etwa 1 Stde. stehen, gibt etwas Wasser hinzu, gießt vom Quecksilber ab, verdünnt stark mit Wasser und wartet nun ab, bis sich der gebildete, zunächst wolkige Niederschlag abfiltrieren läßt. Die Ausbeute an hellgelbem Reaktionsprodukt beträgt etwa 2.4 g. Aus der ursprünglichen, wäßrigen Mutterlauge lassen sich durch Einengen noch weitere 0.2 g Rohprodukt gewinnen.

Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Asbest-artige Nadeln, die bei 132° weich werden und bei 133—134° zu einer zähen Flüssigkeit schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine blutrote Halochromie mit blutrotem Ablauf.

3.933 mg Sbst.: 9.964 mg CO₂, 2.132 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.49, H 6.14. Gef. C 69.11, H 6.07.

Zur Acetylierung gibt man zu 0.5 g des Reduktionsproduktes 0.5 g wasser-freies Natriumacetat und überschüssiges Essigsäure-anhydrid und erhitzt die Lösung etwa 2 Stdn. über freier Flamme am Rückflußkühler zum Sieden. Dann dampft man sie mehrmals auf dem Wasserbade mit Methylalkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert wird: Glänzende, glasharte Nadeln, die völlig verschieden von den asbest-artigen Nadeln des Ausgangsmaterials sind. Ausbeute an reinem Acetyl-derivat etwa 0.15 g. Die Verbindung schmilzt (unter Erweichen bei 122°) bei 123—124° zu einer dünnflüssigen Schmelze klar durch. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigt starke Depression; sie beginnt bei 107° zu schmelzen und ist bei 118—120° durchgeschmolzen. Die Halochromie-Farbe des Acetylderivats in konz. Schwefelsäure ist mit der der Ausgangs-Verbindung identisch.

3.306 mg Sbst.: 8.213 mg CO₂, 1.879 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₄(O.CO.CH₃). Ber. C 68.08, H 5.99. Gef. C 67.77, H 6.36.

5. Katalytische Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons.

Man suspendiert 3 g Tetramethyl-hämatoxylon in etwa 40 ccm Eisessig, gibt 0.3 g Platinmohr hinzu, schließt an einen Wasserstoff-Gasometer an und schüttelt gut durch. Das Tetramethyl-hämatoxylon löst sich dann allmählich auf. Sobald die theoretische Wasserstoff-Aufnahme um etwa 15% überschritten ist, dekantiert man vom Platinschwarz ab und stellt die Flüssigkeit ins Vakuum neben Ätznatron.

Bei einem unserer Versuche werden in 150 Min. (bei 14°, 760 mm) 220 ccm Wasserstoff verbraucht; der theoretische Wert beträgt 191.5 ccm Wasserstoff.

Als Rückstand hinterbleibt in einer Ausbeute von etwa 3 g ein fast rein weißes Produkt vom Schmp. 173—176°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt schließlich auf 185—188°. Ausbeute an ganz reiner Verbindung 1.8 g.

Das reine Reduktionsprodukt bildet farblose, glänzende, kleine Blättchen bzw. flache Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblau-violetter Farbe lösen; in der Durchsicht ist die Farbe rot, im Ablauf rein blau. Mit Brom gibt die feste Substanz keine Färbung.

Analysiert wurde eine bei 100° im Vakuum getrocknete Substanzprobe.

3.739 mg Sbst.: 8.756 mg CO₂, 1.921 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64.14, H 5.93. Gef. C 63.89, H 5.75.

Acetylderivat: Man erhitzt 0.8 g Substanz mit wasser-freiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid 5 Stdn. zum Sieden, zerstört das überschüssige Essigsäure-anhydrid durch mehrmaliges Abdampfen der Reaktionsmasse mit Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Trockne, wäscht aus dem Rückstand das Natriumacetat mit Wasser aus und krystallisiert 4-mal aus Alkohol um. Feine, lange, völlig farblose Nadeln, die bei 150—152° schmelzen und die gleiche Reaktion mit konz. Schwefelsäure wie das Ausgangsmaterial geben.

5.830 mg Sbst.: 13.514 mg CO₂, 2.970 mg H₂O. — 3.517 mg Sbst.: 8.168 mg CO₂, 1.783 mg H₂O.

C₂₀H₂₁O₆(O.CO.CH₃). Ber. C 63.46, H 5.81. Gef. C 63.22, 63.34, H 5.70, 5.67.

p-Nitro-benzoyl-Derivat: Man löst 1 g Substanz und 1.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in wenig Pyridin, erhitzt die Lösung 3 Stdn. zum Sieden, läßt erkalten und gießt in verd. Ammoniak. Es fällt ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle, die bei 177—178° schmelzen. Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist die des Ausgangsmaterials.

6.634 mg Sbst.: 0.14 ccm N (19°, 762 mm).

C₂₀H₂₁O₆(O.CO.C₆H₄.NO₂). Ber. N 2.60. Gef. N 2.47.

6. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Magnesium.

Man löst 30 g Tetramethyl-hämatoxylon in 500 ccm Benzol + 350 ccm Eisessig und gibt unter Wasser-Kühlung und Rühren mit der Turbine 15 g Magnesium-Späne hinzu. Sobald alles Magnesium in Lösung gegangen ist (der Versuch dauert einige Stunden), fügt man zu dem weißen Brei das gleiche Volumen Wasser. Beim Filtrieren bleibt dann ein weißes Krystallpulver zurück (Fraktion I, Ausbeute 16 g). Das Filtrat gibt auf Zusatz einer weiteren Menge Wasser einen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen 5.6 g wiegt (Fraktion II). Trennt man nun die Benzol-Schicht ab und verdampft das Benzol, so hinterbleibt eine zunächst etwas weiche, braune Masse, die nach dem Trocknen 6 g wiegt (Fraktion III). Durch Neutralisieren der wäßrigen Schicht und wiederholtes Ausziehen mit Äther erhält man in einer Ausbeute von 2 g noch eine Fraktion IV.

Die Fraktion I gibt durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 186—189°, die identisch mit der bei der katalytischen Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons entstehenden Verbindung vom Schmp. 185—188° sind. Die Mischprobe beider Verbindungen gab keine Depression; auch war die Halochromie-Farbe beider Verbindungen identisch: Tiefblau-violette H₂SO₄-Lösung mit rein blauer Ablaufrfarbe. Ausbeute an einmal umkrystallisierter Substanz 14.9 g. (Analyse siehe unter 5.)

Die Fraktion III bestand im wesentlichen aus der gleichen Verbindung wie die Fraktion I. Ausbeute an umkrystallisierter Substanz 3.8 g.

Aus der Fraktion II ließ sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle ein Reduktionsprodukt erhalten (4.6 g), das bei 283° unter Aufschäumen und Braunfärbung schmilzt. Es bildet kleine, glänzende, farblose Krystalle, die mit konz. Schwefelsäure eine grün-gelbe Färbung geben, welche nach kurzer Zeit in grünbraun übergeht. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel C₂₀H₂₂O₇.

2.894 mg Sbst.: 6.748 mg CO₂, 1.495 mg H₂O. — 6.576 mg Sbst.: 15.341 mg CO₂, 3.236 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64.17, H 5.93. Gef. C 63.60, 63.64, H 5.78, 5.51.

Die Fraktion IV gibt durch mehrfaches Krystallisieren aus wenig Alkohol und durch Fällen der Benzol-Lösung des Rückstandes der alkohol. Mutterlauge mit Petroläther noch eine ziemliche Menge der Verbindung vom Schmp. 186—186⁰. In der Petroläther-Mutterlauge ist in geringer Menge ein weiteres Reduktionsprodukt enthalten, das, mehrfach aus wenig Alkohol umgelöst, farblose Krystalle bildet, die bei 188—192⁰ schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe und purpurrotem Ablauf lösen. Durch Bromdampf werden die Krystalle nicht gefärbt. Hier liegt ein Monoxykörper der Formel C₂₀H₂₂O₆, H₂O vor.

Neben CaCl₂ getrocknete Sbst.: 8.780 mg Sbst. verloren im Vakuum bei 100⁰ 0.472 mg H₂O.

Ber. für Monohydrat: H₂O 4.78. Gef. H₂O 5.38.

Bei 100⁰ im Vakuum getrocknete Sbst.: 3.200 mg Sbst.: 7.888 mg CO₂. — 3.876 mg Sbst.: 9.518 mg CO₂.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01. Gef. C 67.25, 66.99.

Bonn, im August 1928, Chem. Institut d. Universität.

300. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Aufbau des Seiden-Fibroins.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 1. August 1928.)

Wir haben kürzlich¹⁾ zeigen können, daß man sich ein mit der experimentellen Erfahrung gut übereinstimmendes Bild vom Aufbau der Cellulose machen kann, wenn man die neuesten Ergebnisse der Zucker-Chemie²⁾ mit Überlegungen über die Raumerfüllung von Glucose-Resten und mit dem von P. Scherrer und R. O. Herzog entdeckten und von M. Polanyi zuerst ausgewerteten Röntgen-Diagramm der Cellulose kombiniert. Wir kamen zu der Auffassung, daß man in den Cellulose-Teilchen gestreckte, einander in bestimmter Weise parallel gelagerte Ketten von je 50 und mehr Glucose-Resten vor sich hat, welche durch 1:4-glucosidische Sauerstoffbrücken hauptvalenzchemisch miteinander verknüpft sind.

Nun ist von Herzog und Jancke³⁾ gefunden worden, daß auch natürliche Seiden der verschiedensten Herkunft ebenso wie die Cellulose ein Faser-Diagramm geben. Auf Veranlassung von Herzog und unter Leitung von M. Polanyi hat Brill⁴⁾ die Seiden röntgenographisch genauer untersucht. Die Ähnlichkeit der Seide mit der Cellulose in ihren mechanischen Eigenschaften, wie auch in ihrem Verhalten gegenüber Quellmitteln legte die Vermutung nahe, daß in den krystallinischen Bestandteilen der Seide ähnliche Bündel parallel gerichteter Hauptvalenz-Ketten vorliegen. Diese Vermutung wird durch folgende Überlegungen sehr gefestigt.

¹⁾ B. **61**, 593 [1928].

²⁾ z. B. Journ. chem. Soc. London **129**, 89 [1926], **119**, 194 [1921].

³⁾ B. **53**, 2162 [1920]. ⁴⁾ A. **434**, 204 [1923].