

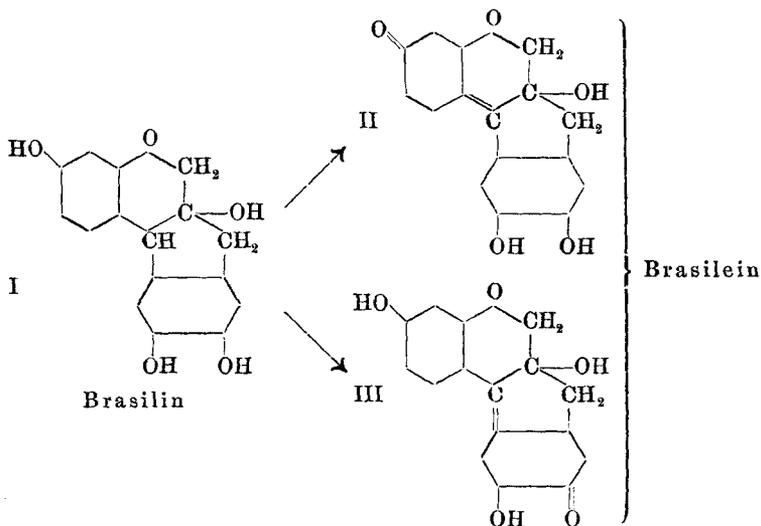
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Chinoide Oxydationsprodukte in der Brasilinreihe

Von Paul Pfeiffer und Paul Schneider

(Eingegangen am 17. September 1935)

Aus der Konstitutionsformel I des Brasilins leiten sich für sein Dehydrierungsprodukt, den Farbstoff Brasilein, die Formeln II und III ab, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß sich das eine Mal die chinoide Bindung im Resorcinrest, das andere Mal im Brenzkatechinrest befinden:

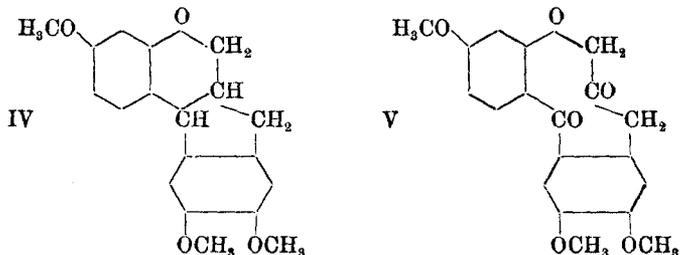


Engels, Perkin und Robinson¹⁾ haben sich in einer Arbeit aus dem Jahre 1908 auf Grund der schweren Methylierbarkeit eines der beiden phenolischen Hydroxyle des Brasileins — das wahrscheinlich einem chinoiden Sauerstoff benachbart ist —

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1908, 1130.

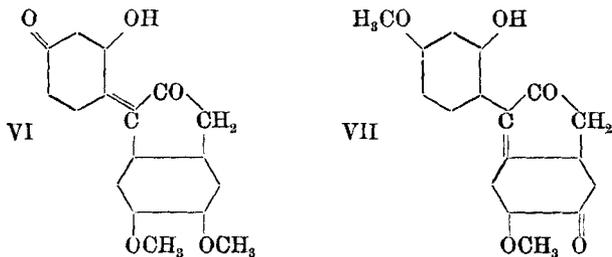
zugunsten der Formel III entschieden. Durch die vorliegende Untersuchung erhält diese Ansicht eine wesentliche Stütze.

Oxydiert man das Trimethyldeoxybrasilin, $C_{19}H_{14}O_4$ (IV), das sich leicht aus dem Brasilin darstellen läßt, aber auch synthetisch zugänglich ist¹⁾, in Eisessiglösung mit Chromsäure, so entsteht in der Hauptsache das farblose Trimethyl-brasilon(V). Daneben bildet sich aber in geringer Menge eine rote Substanz, die aus Eisessig in leuchtend roten Nadeln vom



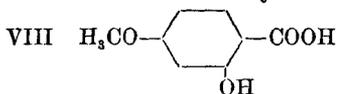
Schmp. 241° mit charakteristischem Oberflächenglanz krystallisiert. Dieser roten Substanz kommt die empirische Formel $C_{17}H_{14}O_5$ zu; es ist also bei ihrer Bildung ein Verlust von 2 C-Atomen je Molekül eingetreten, von denen eins nach dem Ausfall einer Zeiselbestimmung einer der drei OCH_3 -Gruppen der Ausgangsverbindung entstammen muß.

Berücksichtigt man nun die tiefe Farbe der Substanz und die Tatsache, daß sie leicht acetylierbar ist (Schmelzpunkt des gelben Acetylderivats $158-160^{\circ}$) und sich in alkoholischem Kali primär mit schön grüner Farbe löst, so kommt man zu dem Schluß, daß ein Oxychinon mit 2 Methoxylen vorliegen muß, für welches die folgenden beiden Formeln VI und VII in Betracht zu ziehen sind, indem die chinoide Bin-



¹⁾ Ber. 61, 839 (1928).

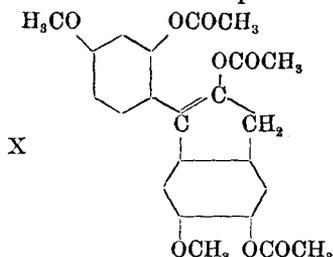
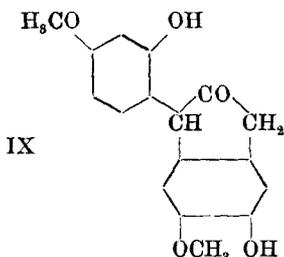
ung entweder im Resorcin- oder im Brenzkatechinkern liegen kann. Der oxydative Abbau der roten Substanz mit Wasserstoffsperoxyd, der zum Monomethyläther der Resorcylsäure:



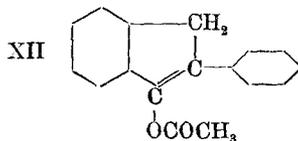
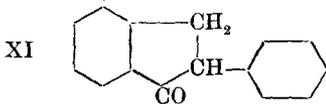
führte, entschied ohne weiteres zugunsten der Formel VII.

Bei der Entstehung des roten Chinons aus dem Trimethyl-desoxybrasilin, bei der der sauerstoffhaltige Ring oxydativ zerstört wird, bildet sich also unter Entmethylierung eines Methoxyls eine chinoide Gruppierung im Brenzkatechinrest aus. Damit ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß bei der Dehydrierung des Brasilins zum Brasilein ebenfalls der Brenzkatechinrest in Mitleidenschaft gezogen wird, so daß wir für das Brasilein zur gleichen Formel III wie die englischen Forscher kommen.

Von Derivaten der roten Substanz haben wir außer der schon erwähnten gelben Acetylverbindung ein violettes Monoxim und durch reduzierende Acetylierung ein farbloses Triacetylprodukt vom Schmp. 139° erhalten, dem wir die Formel X geben. Wir nehmen also an, daß das Reduktionsprodukt IX

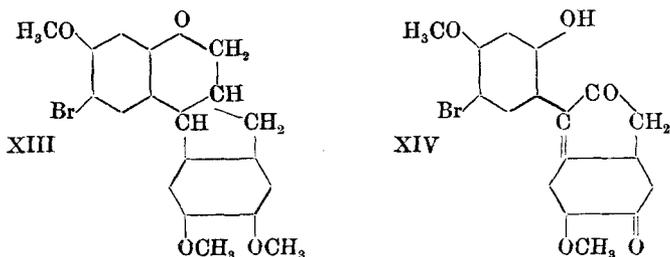


in der Enolform reagiert und so außer den beiden phenolischen Hydroxylgruppen auch noch die Enolgruppe acetyliert wird. Mit dieser Auffassung steht im besten Einklang, daß das einfache Phenylandanon XI glatt zum Acetylderivat XII acetyliert wird.¹⁾



¹⁾ Nach Versuchen von H. Kobs.

Vor einiger Zeit haben Pfeiffer und Schneider¹⁾ das bromierte Trimethyl-desoxybrasilin von der Formel XIII beschrieben. Auch dieser Desoxykörper ließ sich mit Chromsäure zu einem Chinon oxydieren, dem die Formel XIV zukommt. Es krystallisiert in wasserhaltigen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 215°, die sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe rot färben. Sie lösen sich in Alkali primär mit intensiv grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure zunächst mit schön marineblauer Farbe; doch ändern sich beide Farben sehr schnell. Das Acetylderivat des bromhaltigen Chinons bildet hellgelbe Kry-
stalle vom Schmp. 208—210°.



Versuchsteil

1. Chinoide Verbindung, $C_{17}H_{14}O_5$

a) Darstellung und Eigenschaften

Man löst 120 g Trimethyl-desoxybrasilin in Portionen von je 4 g in je 100 ccm Eisessig und oxydiert bei 55° mit je 1,5 g Chromsäure, gelöst in Wasser. Nach 3-stündigem Stehen vereinigt man die einzelnen Portionen und verdünnt mit etwa $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser. Hierbei krystallisiert ein Teil des Ausgangsmaterials in großer Reinheit wieder aus. Man filtriert, gibt zum Filtrat viel Wasser, saugt den gebildeten Niederschlag (I) ab und engt das neue Filtrat auf dem Wasserbad ein. Es scheiden sich dunkelgefärbte Produkte aus, die mit dem Niederschlag I vereinigt werden. Das so erhaltene Rohprodukt zieht man auf dem Wasserbad mit wenig Alkohol, dann mit Chloroform aus. Es hinterbleibt eine rote krystallinische Masse; Ausbeute 4,2 g.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 137, 233, 249 (1933).

Aus Eisessig oder Eisessig-Alkohol krystallisiert die Verbindung in roten Nadeln mit schönem Oberflächenglanz, Schmp. 241°. Sie lösen sich in wäßrigem Alkali mit rotbrauner, in wäßrigem Ammoniak mit grau-violetter Farbe. Alkoholisches Kali gibt eine grüne Lösung, die schnell violett wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst tief reinblau, wird dann aber bald tief violett; diese Farbe ist haltbar.

Zur Analyse trocknet man im Hochvakuum bei 100°.

4,744 mg Subst.: 11,830 mg CO₂, 2,120 mg H₂O. — 3,073 mg Subst.: 4,510 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

C ₁₇ H ₁₄ O ₅ = C ₁₅ H ₈ O ₃ (OCH ₃) ₂	Ber. C 68,43	H 4,73	OCH ₃ 20,81
	Gef. „ 68,01	„ 5,00	„ 19,39 ¹⁾

Die Verbindung läßt sich auch durch Oxydation von Trimethyl-anhydrobrasilin erhalten. Man schlämmt 6 g des Anhydrokörpers in Portionen von 2 g in je 80 ccm Eisessig auf und oxydiert in der Kälte mit einer wäßrigen Lösung von je 0,75 g Chromsäure. Das so gewonnene chinoide Produkt schmilzt bei 241° und gibt mit der aus dem Desoxykörper dargestellten Verbindung keine Depression; ebenso wie das durch reduzierende Acetylierung erhaltene Acetylderivat keine Depression mit dem entsprechenden Produkt aus dem Desoxykörper gibt.

b) *Abbau*

Man löst 2 g der roten Verbindung nebst 3 g KOH in 200 ccm Methylalkohol und behandelt die Lösung 1 Stunde lang in der Siedehitze mit einem Überschuß von 33-prozent. Wasserstoffsperoxyd. Dann dampft man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert, säuert das Filtrat an, saugt den Niederschlag ab und behandelt ihn noch einmal in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wäßrigem Ammoniak und fällt mit Salzsäure. Es scheidet sich sofort ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat gibt nach 24-stündigem Stehen etwa 50 mg der gesuchten Oxydationsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 155—156° bildet. Nach Aussehen und

¹⁾ Die OCH₃-Bestimmung fällt leicht etwas zu tief aus.

Schmelzpunkt liegt 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure (Schmp. 155 bis 156°) vor. Die Mischprobe beider Säuren zeigte keine Depression.

4,814 mg Subst.: 10,225 mg CO₂, 2,120 mg H₂O.

C₈H₈O₄ Ber. C 57,14 H 4,80 Gef. C 57,93 H 4,93

c) *Acetylierung*

Man erhitzt 0,2 g der roten Verbindung mit 0,5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat solange zum Sieden, bis die ursprünglich dunkelrote Farbe der Lösung nach Hellorange umgeschlagen ist (Dauer etwa 2 Minuten). Dann läßt man 12 Stunden stehen, filtriert den auskrystallisierten Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus verdünntem Eisessig um. Es scheidet sich zuerst in geringer Menge ein farbloser, mikrokrystalliner Niederschlag vom Schmp. 278—280° ab, der sich in konz. Schwefelsäure violett löst. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Wasser einen zum Teil öligen Niederschlag, der aus verdünntem Eisessig in gelben Prismen vom Schmp. 158—160° krystallisiert. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure primär mit marineblauer Farbe, die schnell in Violett umschlägt.

5,110 mg Subst. (getrocknet bei 80° im Hochvakuum): 12,505 mg CO₂, 2,150 mg H₂O.

C₁₉H₁₆O₆ Ber. C 67,05 H 4,74 Gef. C 66,74 H 4,71

d) *Reduzierende Acetylierung*

Man erhitzt 50 mg der roten Substanz 1 Minute lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden und fügt in kleinen Portionen in der Wärme Zinkstaub hinzu. Nach 3 Minuten ist die Lösung fast farblos. Man filtriert, zieht den Rückstand mit wenig Eisessig aus und fällt die vereinigten Filtrate mit Wasser. Farblose Nadeln vom Schmp. 139° aus Alkohol. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit helloranger Farbe und rotem Ablauf; nach einigen Stunden hat die Lösung eine violette Farbe angenommen.

4,570 mg Subst. (getrocknet neben P₂O₅ im Vakuum bei 80°): 10,800 mg CO₂, 2,200 mg H₂O. — 5,385 mg Subst. (neu dargestellte Subst.-Probe; getrocknet wie oben): 12,770 mg CO₂, 2,520 mg H₂O.

C₂₃H₂₂O₈ = C₁₇H₁₅O₂ (OCOCH₃)₃ Ber. C 64,79 H 5,21
Gef. „ 64,45, 64,67 „ 5,39, 5,24

Erwärmt man die Lösung der farblosen Acetylverbindung in Eisessig 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit etwas Schwefelsäure und gießt dann in Wasser, so erhält man zunächst einen fast farblosen Niederschlag des normalen Verseifungsproduktes. Im Laufe eines Tages vermehrt sich die Fällung stark und nimmt nach und nach eine orangerote Färbung an. Krystallisiert man nun aus Eisessig um, so scheiden sich schöne, rote Nadeln mit charakteristischem Oberflächenglanz aus, die bei 241° schmelzen. Es liegt hier wieder die chinoide Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$ vor, mit der die roten Nadeln im Äußeren, im Schmelzpunkt und im Mischschmelzpunkt völlig übereinstimmen.

e) *Oximierung*

Zur Darstellung eines Oxims schlämmt man 0,5 g der roten Verbindung in wenig absolutem Alkohol auf, gibt 0,1 g salzsaures Hydroxylamin hinzu und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und fällt ihn mehrmals aus wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit verdünnter Essigsäure um. Das Oxim läßt sich nicht umkrystallisieren; es bildet ein violettes Pulver, das zur Analyse im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

5,441 mg Subst.: 0,208 ccm N (18° , 751 mm).

$C_{17}H_{15}O_5N$

Ber. N 4,47

Gef. N 4,43

2. Chinoide Verbindung, $C_{17}H_{13}O_5Br$

a) *Darstellung und Eigenschaften*

Man gibt zu der auf 55° erwärmten Lösung von 2 g Brom-trimethyl-desoxybrasilin (Schmp. 165°) in 50 ccm Eisessig eine wäßrige Lösung von 1,2 g Chromsäure und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 60° steigt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde filtriert man von dem ausgeschiedenen Brom-trimethylbrasilon vom Schmp. 225° ab und fällt das Filtrat in Fraktionen mit Wasser. Zunächst fallen weitere Mengen des Brasilons aus, dann scheidet sich in geringer Menge ein orangefarbenes Oxydationsprodukt ab, gefolgt von braunen Fällungen, die auch noch den orangefarbenen Körper enthalten, sich aber nicht leicht reinigen lassen. Ausbeute an orangefarbener Substanz höch-

stens 2%; größere Ansätze und höhere Reaktionstemperaturen führen zu noch schlechteren Ausbeuten.

Orangefarbene Nadeln aus Methanol oder Eisessig, Schmelzpunkt 215°, die sich beim Trocknen bei 80° unter Wasserabgabe dunkelrot färben. Sie sind unlöslich in wäßrigem Natriumbicarbonat, lösen sich aber mit braunroter Farbe in verdünnter Natronlauge. Die alkoholische Lösung gibt mit verdünnter Natronlauge eine intensiv grüne Färbung, die bald wieder verschwindet. Konz. Schwefelsäure löst mit marineblauer Farbe, die bald in Violett übergeht und sich dann nicht weiter verändert.

Zur Analyse Trocknen bei 80° im Vakuum neben P₂O₅.

4,779 mg Subst.: 9,480 mg CO₂, 1,510 mg H₂O. — 3,582 mg Subst.: 0,752 mg Br. — 3,743 mg Subst.: 4,620 mg AgJ (Zeiselbest.).

C ₁₇ H ₁₃ O ₅ Br	Ber. C 54,11	H 3,47	Br 21,22	OCH ₃ 16,45
	Gef. „ 54,10	„ 3,54	„ 20,99	„ 16,31

b) *Acetylierung*

Man fügt zu einer Lösung von 0,3 g der orangen Substanz in 2 ccm Essigsäureanhydrid 0,5 g wasserfreies Natriumacetat und kocht bis zur Aufhellung der Lösung nach Gelb. Dann läßt man 1/2 Stunde stehen und verdünnt mit 10 ccm Wasser. Im Verlauf von 3 Tagen haben sich hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 208—210° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die schnell in Violett übergeht.

Zur Analyse Trocknen bei 80° im Vakuum neben P₂O₅.

4,249 mg Subst.: 8,470 mg CO₂, 1,410 mg H₂O. — 3,010 mg Subst.: 0,0602 mg Br. — 4,000 mg Subst.: 4,445 mg AgJ.

C ₁₉ H ₁₅ O ₆ Br	Ber. C 54,41	H 3,60	Br 19,09	OCH ₃ 14,80
	Gef. „ 54,37	„ 3,71	„ 20,00	„ 14,68

3. 2-Phenylindanon-(1)

(Nach Versuchen von H. Kobs)

a) *Darstellung*

α-Phenylzimtsäure vom Schmp. 168—169° wird in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam zur α-Phenylhydrozimtsäure vom Schmp. 86,5—88° reduziert und diese dann mit

konz. Schwefelsäure in das Phenylindanon übergeführt¹⁾: 65 g konz. Schwefelsäure von der Temperatur 140° wurden auf 8 g getrocknete und gepulverte α -Phenyldihydrozimtsäure gegossen. Dann wurde kurz umgeschüttelt, bis gerade Lösung eingetreten war, und die braune Flüssigkeit auf 200 g gestoßenes Eis gegossen. Nach dem Schmelzen des Eises wurde dreimal ausgeäthert, die ätherische Schicht zweimal mit 2 n-Sodalösung, dann mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das im Vakuum krySTALLINISCH erstarrte. Aus Ligroin, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 76—77° (Lit.-Angabe 77—77,5°).

b) *Acetylierung*

Man löst Phenylindanon in Essigsäureanhydrid, gibt wasserfreies Natriumacetat hinzu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden. Dann dampft man mehrmals im Vakuum mit wasserfreiem Methylalkohol auf dem Wasserbad zur Trockne ein, rührt mit wasserfreiem Aceton an, gießt vom Rückstand ab und läßt die acetonische Lösung eindunsten. Man erhält büschelförmig angeordnete, farblose Nadeln, die zweimal aus Ligroin umkrystallisiert werden. Ausbeute fast quantitativ, Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Pyridin. Zur Analyse trocknen im Vakuum bei 80°.

4,948 mg Subst.: 14,740 mg CO₂, 2,510 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O₂ Ber. C 81,56 H 5,64 Gef. C 81,27 H 5,68

Zur Verseifung erhitzt man 0,2 g Acetylderivat 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 5 ccm 30-prozent. methylalkoholischem Kali; dann leitet man Kohlendioxyd ein und versetzt mit Wasser. Es bildet sich ein reichlicher, farbloser Niederschlag, den man abfiltriert, mit Wasser wäscht, auf Ton trocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle vom Schmp. 74—76° sind identisch mit freiem Phenylindanon; sie geben mit letzterem keine Schmelzpunktsdepression.

¹⁾ Miller u. Rohde, Ber. 25, 2096 (1892).