

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

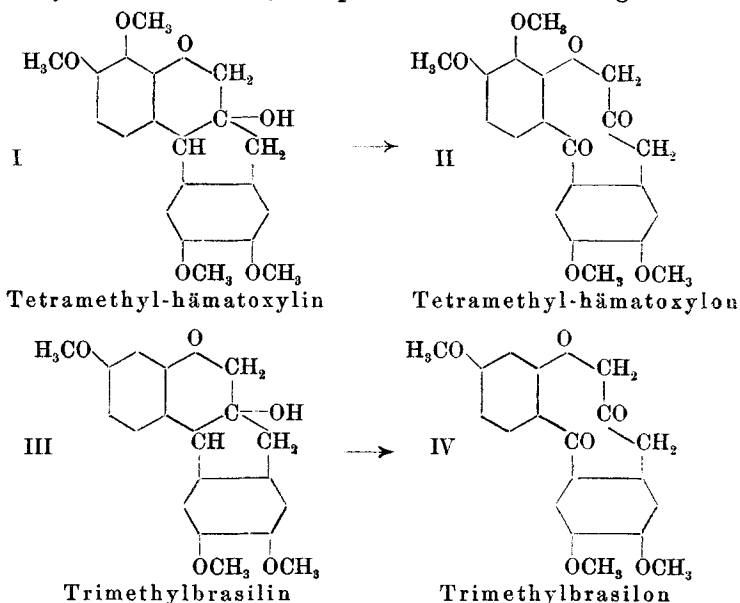
## Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxyllons und des Trimethyl-brasilons

[XVI. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage<sup>1)</sup>]

Von P. Pfeiffer, E. Döring, H. Kobs und H. Werner

(Eingegangen am 16. Februar 1938)

Bekanntlich geht Tetramethyl-hämatoxylin bei der Oxydation mit Chromsäure in Tetramethyl-hämatoxyllon, Trimethyl-brasilin unter den gleichen Bedingungen in Trimethyl-brasilon über, entsprechend den Gleichungen:

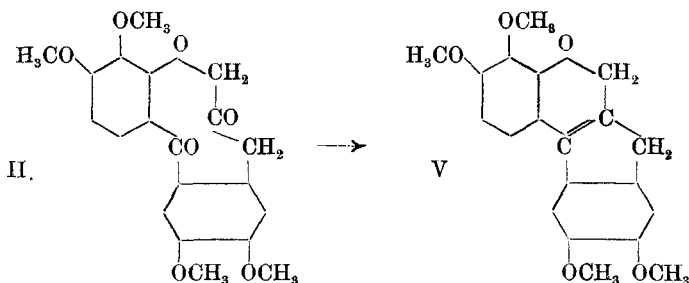


<sup>1)</sup> 14. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **140**, 9 (1934); 15. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **144**, 54 (1935).

Beide Diketone sind synthetisch zugänglich, so daß es nahe lag, sie systematischen Reduktionsversuchen zu unterwerfen, um so vielleicht die Synthese der beiden Naturstoffe Hämatoxylin und Brasilin zu erreichen. Über solche Reduktionsversuche ist sowohl von englischer Seite wie von Bonn aus schon mehrfach berichtet worden. Wir wollen nun unsere neueren Erfahrungen auf diesem Gebiet mitteilen, und schildern zunächst unsere Versuche in der Hämatoxylin-, dann die in der Brasilinreihe.

### a) Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons

Schon längst bekannt ist die Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin (V) (Tetramethoxychrominden)<sup>1)</sup>. Hierüber haben J. Herzig u. J. Pollak<sup>2)</sup> im Jahre 1905 berichtet.



Die Konstitution der Herzig-Pollakschen Verbindung ergibt sich aus der von P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems 1928 durchgeführten Vollsynthese.<sup>3)</sup>

Unsere eigenen Reduktionsversuche sind mit Magnesium und Eisessig<sup>4)</sup>, mit Natriumamalgal und Eisessig, mit Zinkamalgal, Eisessig und Salzsäure und mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt worden.

Bei der Reduktion mit Magnesium und Eisessig lassen sich drei verschiedene Produkte isolieren:

<sup>1)</sup> Vgl. zu dieser Nomenklatur, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 279 (1938).

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2166 (1905).

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 291 (1928).

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu auch P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1923 (1928) u. P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, J. prakt. Chem. [2] 137, 227 (1933).



Schon 1928 haben Perkin, Ray und Robinson<sup>1)</sup> beim Trimethylbrasilon Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt. Mit diesem Verfahren erhielten wir beim Tetramethylhämatoxylon wiederum das schon mehrfach erwähnte Tetramethyl-hämatoxylonol  $C_{20}H_{22}O_7$  vom Schmp. 188° und die pinakonartige Substanz  $(C_{20}H_{21}O_7)_2$  vom Schmp. 287°. Vor allem aber ließ sich eine dem Tetramethyl-hämatoxylonol isomere Verbindung  $C_{20}H_{22}O_7$  isolieren, die sich in Analogie zu der entsprechenden Perkinschen Verbindung in der Brasilinreihe als ein Tetramethyl-oxy-hämatoxylon erwies.

Wir konnten also bisher insgesamt 6 Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons  $C_{20}H_{20}O_7$  isolieren:

1. *Tetramethyl-hämatoxylonol*,  $C_{20}H_{22}O_7$
2. *Tetramethyl-oxy-hämatoxylon*,  $C_{20}H_{22}O_7$
3. *Tetramethyl-iso-hämatoxylon*,  $C_{20}H_{22}O_6$
4. *Tetramethyl-allo-hämatoxylon*,  $C_{20}H_{22}O_6$
5. *Tetramethyl-desoxy-hämatoxylon*,  $C_{20}H_{22}O_5$
6. *Pinakokörper*  $C_{40}H_{42}O_{14} = (C_{20}H_{21}O_7)_2$ ,

von denen die Verbindungen 3 und 4, die in cis-trans-isomeren Formen auftreten, als Isomere des Tetramethyl-hämatoxylins besonderes Interesse verdienen:

$C_{20}H_{22}O_6$	Schmp.	$H_2SO_4$ -Lösung
<i>Tetramethyl-hämatoxylon</i> . . . . .	142°	orange gelb Ablauf fast farblos
$\alpha$ - <i>Tetramethyl-iso-hämatoxylon</i> . . . . .	196°	blutrot
$\beta$ - <i>Tetramethyl-iso-hämatoxylon</i> . . . . .	163°	blutrot
$\alpha$ - <i>Tetramethyl-allo-hämatoxylon</i> . . . . .	166°	blutrot
$\beta$ - <i>Tetramethyl-allo-hämatoxylon</i> . . . . .	150°	blutrot

Die einzelnen Reduktionsprodukte sollen nun der Reihe nach besprochen werden.

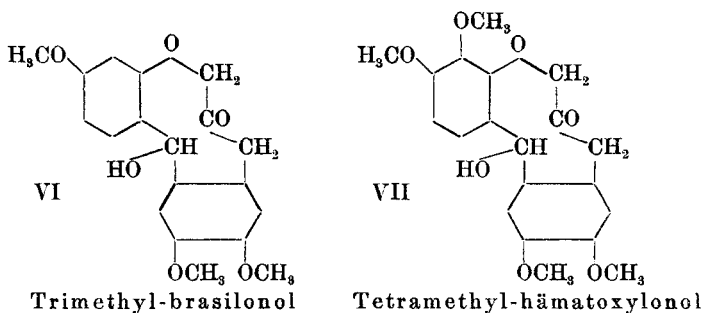
### 1. Tetramethyl-hämatoxylonol, $C_{20}H_{22}O_7$

Diese Verbindung gleicht im gesamten chemischen Verhalten so sehr dem analogen Reduktionsprodukt des Trimethyl-brasilons, dem Trimethyl-brasilonol von der Formel VI<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 1928, I, 1507.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. R. Hilpert, J. prakt. Chem. [2] 137, 230 (1933).

dessen Konstitution eingehend bewiesen werden konnte, daß wir ihm die entsprechende Formel VII geben müssen<sup>1)</sup>.



Bei seiner Bildung aus Tetramethyl-hämatoxyllon (II) ist also einfach das zwischen den beiden Benzolkernen befindliche Carbonyl zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden.

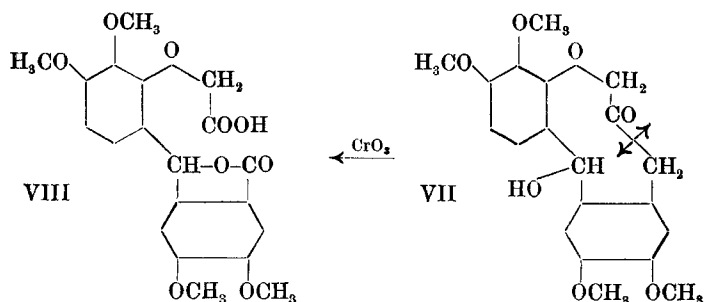
Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 188°, die, entsprechend dem Verhalten des Trimethyl-brasilonols, mit konz. Schwefelsäure eine tief blau-violette Lösung geben. Diese tiefe Lösungsfarbe ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Verbindung ein Carbinolhydroxyl enthält.

Den eigentlichen Beweis für die Zweckmäßigkeit der von uns für das Reduktionsprodukt gewählten Formulierung VII liefert der Verlauf der Oxydation mit Chromsäure. Wir erhielten eine in farblosen Nadeln krystallisierende Säure von der Formel  $C_{20}H_{20}O_9$ , deren Schmelzpunkt bei 191,5 bis 193° lag. Bei der Durchsicht der Literatur zeigte es sich nun, daß schon vor längerer Zeit Perkin<sup>2)</sup> beim oxydativen Abbau des Tetramethyl-hämatoxyllins mit Kaliumpermanganat zur Hämatoxyllinsäure und bei der nachträglichen Reduktion dieser Säure eine Verbindung  $C_{20}H_{20}O_9$  vom Schmp. 193,5 isoliert hatte. Die „Reduktionssäure“ hatte von ihm den Namen Dihydrohämatoxyllinsäurelacton erhalten; ihre Konstitution im Sinne der Formel VIII ist später von Perkin u. Robinson<sup>3)</sup> eindeutig bewiesen worden.

<sup>1)</sup> Die provisorische Formel in den Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1923 (1928) kommt also in Wegfall.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc., London **81**, 239 (1902).

<sup>3)</sup> J. chem. Soc., London **93**, 496 (1908).



Wir haben die Versuche von Perkin wiederholt, und seine Dihydrolactonsäure eingehend mit unserer durch oxydativen Abbau erhaltenen Säure verglichen. Die beiden Verbindungen erwiesen sich als völlig identisch.

Sie zeigten das gleiche Aussehen (farblose Nadeln), den gleichen Schmelzpunkt und im Gemisch keine Schmelzpunktdepression. Auch im Verhalten gegen konz. Schwefelsäure herrschte völlige Übereinstimmung. In beiden Fällen war die Lösungsfarbe in der Kälte rosarot, in der Wärme rotstichig-lila. Auch die Methylester beider Säuren waren identisch. Sie schmolzen einzeln und im Gemisch bei 150—160°.

Wie die obige Gegenüberstellung der Formeln VII und VIII zeigt, ist die Bildung der Perkinschen Lactonsäure VIII beim oxydativen Abbau des Tetramethyl-hämatoxylonols VII eine wesentliche Stütze dafür, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Onol keine Umlagerung des polycyclischen Systems eingetreten ist, und daß sich einfach durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome ein cyclisches Oxyketon gebildet hat.

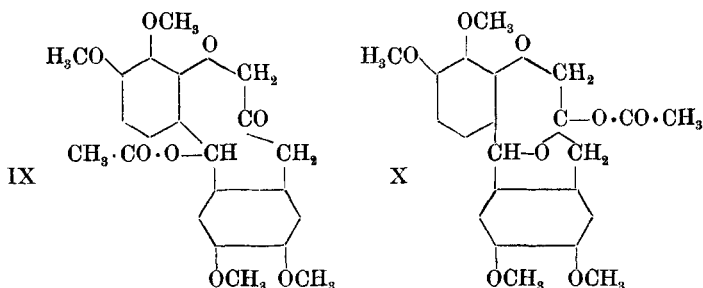
Von weiteren Tatsachen, die für unsere Formulierung sprechen, seien noch die folgenden erwähnt:

Das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe ergibt sich aus der leichten Acetylierbarkeit der Verbindung zu einem Monoacetylderivat<sup>1)</sup>. Dabei mag es dahin gestellt bleiben, ob dem Acetylderivat die Formel IX oder X zukommt.

Die Formel X würde der Formulierung entsprechen, die wir für das acetylierte Trimethyl-brasilonol gewählt haben.

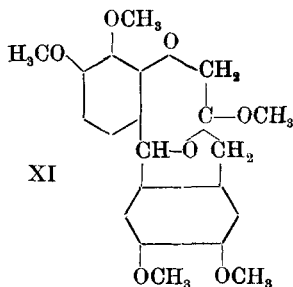
Daß eine Ketogruppe im Tetramethyl-hämatoxylonol enthalten ist, zeigt die leichte Bildung eines Oxims (Schmp. 230°)

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1931 (1928).



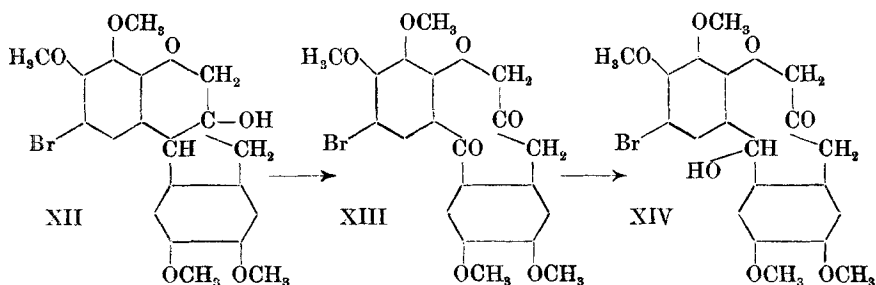
mit salzsaurem Hydroxylamin, welches sich leicht wieder rückwärts zum Ausgangsprodukt verseifen läßt. Ein cyclisches Keton mit Methylengruppen, die das Carbonyl einschließen, muß leicht enolisierbar sein. Durch diese leichte Enolisierbarkeit erklärt es sich, daß sich das Onol gut in wäßrigem Alkali löst und aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder unverändert ausgefällt werden kann (Reinigungsmethode!).

Sehr leicht läßt sich das Onol methylieren. Der Methyläther  $C_{21}H_{24}O_7$  krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp.  $167-169^\circ$  und wird durch Schwefelsäure wieder zum Grundkörper verseift. Da dieser Methyläther keinen aktiven Wasserstoff besitzt und kein Oxim gibt, so erteilen wir ihm die acetalartige Formel XI, in Analogie zur Formulierung des Methyläthers des Trimethyl-brasilonols.



Bei der Oxydation des Methyläthers mit Chromsäure werden 2H-Atome durch 1O-Atom ersetzt, so daß eine Verbindung der Formel  $C_{21}H_{22}O_8$  entsteht; sie schmilzt bei  $208^\circ$  und gibt mit konz. Schwefelsäure eine in der Durchsicht hellgrüne, in der Aufsicht weinrote Lösung. Das Oxydationsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

Wir haben dann noch auf einem Wege, der ohne weiteres verständlich ist, ausgehend vom Tetramethyl-hämatoxylin, ein bromiertes Tetramethyl-hämatoxylonol dargestellt. Es zeichnet sich durch eine grüne<sup>1)</sup> Halochromie aus, so daß sich bei der

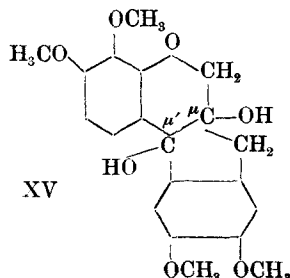


Einführung eines Bromatoms in das Tetramethyl-hämatoxylonol die Halochromie von blau-violett nach grün vertieft. Genau das gleiche hatten wir schon in der Brasilinreihe gefunden; dort ist auch die Stellung des Bromatoms eindeutig bewiesen worden, so daß wir bei den bromhaltigen Verbindungen der Hämatoxylinreihe die Stellung des Bromatoms als gegeben annehmen können.

## 2. $\mu'$ -Oxy-tetramethyl-hämatoxylin.

3,4,9,10-Tetramethoxy- $\mu, \mu'$ -dioxychromindan<sup>2)</sup>,  $C_{20}H_{22}O_7$

Daß dieses Reduktionsprodukt des Tetramethyl-hämatoxyllons (Darstellung vgl. S. 202), welches in farblosen Rhomben von Schmp. 194° kristallisiert und mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Halochromie gibt, die Konstitutionsformel XV besitzt, folgt aus der Tatsache, daß bei der Oxydation mit



<sup>1)</sup> In großer Verdünnung.

<sup>2)</sup> Über die Nomenklatur vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 279 (1938).



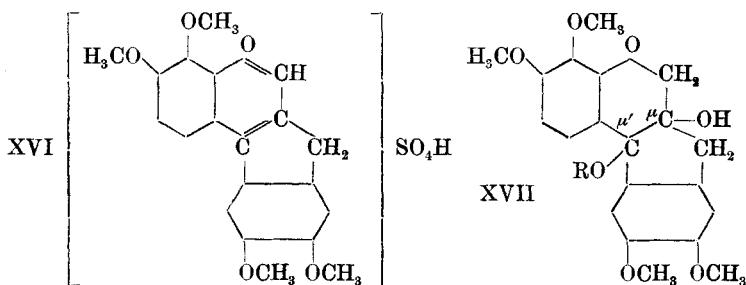
Chromsäure Tetramethyl-hämatoxylon zurückgebildet wird und daß sich 2 Hydroxylgruppen nachweisen lassen.

Die eine der beiden Hydroxylgruppen — und zwar die in  $\mu'$  befindliche — ist die Ursache für die Bildung tieffarbiger Salze mit anorganischen Säuren. Es ließen sich die folgenden Carbeniumsalze in reiner Form isolieren:

- [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]Cl . . . tiefrote Nadeln<sup>1)</sup>
- [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]Br . . . tiefrote Nadeln
- [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]J . . . tiefrote Nadeln mit messinggelbem Oberflächenglanz
- [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]ClO<sub>4</sub> . . . rotviolette Nadeln
- [C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>H . tiefrote Nadeln

Besonders auffällig ist die tiefe Farbe der Halogenide, da diese in verwandten Körperklassen meist farblos sind und erst durch Anlagerung von Säuren oder Metallsalzen in farbige, salzartige Substanzen übergehen.

Erwärmt man die rote Lösung des sauren Sulfats in konz. Schwefelsäure kurze Zeit, so entsteht unter Wasserabspaltung ein in Wasser spielend leicht lösliches, in orangeroten Nadeln krystallisierendes Salz von der Formel [C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>]SO<sub>4</sub>H, in welchem ein Pyryliumsalz vorliegt. Es ist identisch mit dem schon vor längerer Zeit auf anderem Wege erhaltenen sogenannten Isohämateinsulfat von der Formel XVI.



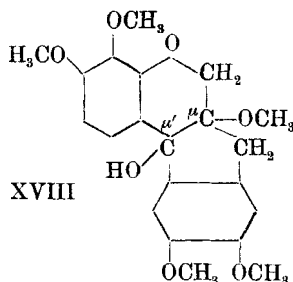
Wird das rote Chlorid des Dioxykörpers mit einer Lösung von KOH in wasserfreiem Methyl- oder Äthylalkohol behandelt, so entstehen die Alkyläther der Formel XVII, von denen der Methyläther derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 159° bildet, während der Äthyläther in farblosen Nadelchen vom Schmp. 158° krystallisiert. Das Gemisch beider Äther zeigt starke Schmelzpunktsdepression.

<sup>1)</sup> Enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O.

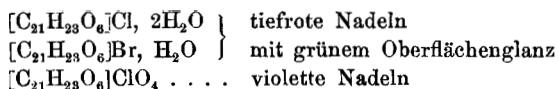
Daß sich in diesen Alkyläthern die Alkoxygruppe in  $\mu'$ - und nicht etwa in  $\mu$ -Stellung befindet, folgt eindeutig daraus, daß mit Säuren die gleichen Carbeniumsalze entstehen, die sich auch direkt aus dem Dioxykörper darstellen lassen; so gehen der Methyl- und der Äthyläther mit Überchlorsäure in das oben erwähnte Perchlorat  $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6]\text{ClO}_4$  über.

Chromsäure oxydiert die beiden Alkyläther zum Tetramethylhämatoxylon.

Das zweite, in  $\mu$ -Stellung befindliche Hydroxyl, welches die gleiche Lage wie das alkoholische Hydroxyl im Hämatoxylon hat, kommt bei der direkten Alkylierung des Dioxykörpers zur Geltung. Behandelt man die alkoholische, mit KOH versetzte Lösung des Dioxykörpers auf dem Wasserbad mit Jodmethyl, so bildet sich ein bei 144—147° schmelzender, in farblosen, dünnen, quadratischen Blättchen krystallisierender Methyläther, der isomer mit dem Methyläther vom Schmp. 159° ist und die Formel XVIII besitzt.



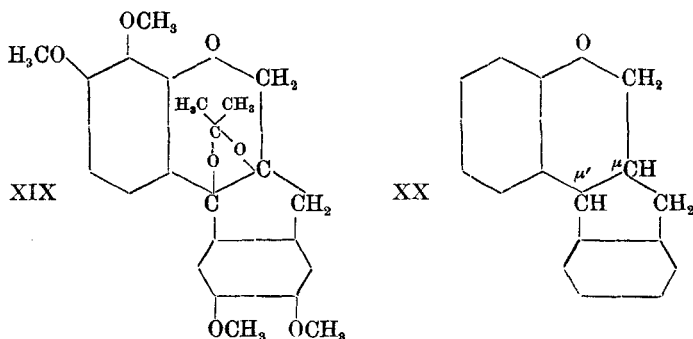
Dieser Methyläther muß die neu eingeführte Methylgruppe in  $\mu$ -Stellung enthalten, da mit Säuren Carbeniumsalze entstehen, die dieses Methoxyl noch enthalten. Analysiert wurden die folgenden:



Primär bilden sich bei dem Umsatz des  $\mu$ -Methyläthers mit Halogenwasserstoffsäuren saure Salze mit wechselndem Gehalt an HX, die aber beim Erwärmen leicht den überschüssigen Halogenwasserstoff abgeben. Werden die Carbeniumsalze vorsichtig mit wäßrigem Ammoniak behandelt, so wird der freie  $\mu$ -Methyläther zurückgebildet.

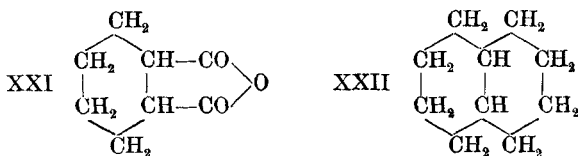
Dieser Methyläther vom Schmp. 144—147° ist strukturidentisch mit dem seinerzeit von Engels, Perkin und Robinson<sup>1)</sup> erhaltenen Methylierungsprodukt des Hämateins, dem sogenannten Pentamethyl-dihydrohämateinol. Letzteres muß aber optisch aktiv sein.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein zweier Hydroxyle in unserem Reduktionsprodukt bildet sein Verhalten gegen chlorwasserstoffhaltiges Aceton. Unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zwischen 1 Molekül Dioxykörper und 1 Molekül Aceton entsteht ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes, bei 137° schmelzendes Kondensationsprodukt von der Formel  $C_{23}H_{26}O_7$ , dem die Formel XIX zukommen muß.



Dieses Aceton-Kondensationsprodukt erlaubt uns nun, Aussagen über die Konfiguration des Dioxykörpers zu machen.

Wie aus der Formel XX des Chromindans, des Grundkörpers der Verbindungen der Brasilin- und Hämatoxylinreihe, hervorgeht, muß diese Verbindung in einer cis- und einer trans-Form auftreten, indem die Verkoppelung des Indanringes mit dem Chromanring in cis- und in trans-Stellung erfolgen kann. Die Konfigurationsverhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie beim Hexahydrophthalsäureanhydrid XXI und beim Dekalin XXII, von denen wir je eine cis- und trans-Form kennen.



<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 93, 1143 (1908).

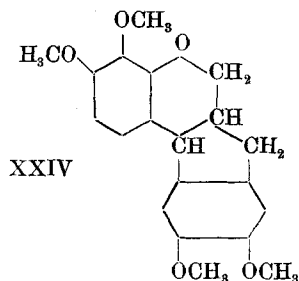
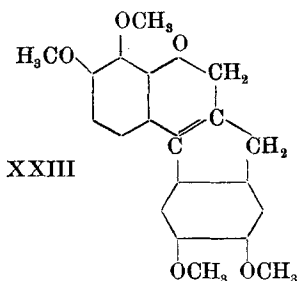
Für die zahlreichen Oxy- und Methoxyderivate des Chromindans, also auch für Brasilin und Hämatoxylin, gelten die gleichen Betrachtungen; auch hier sollten stets eine cis- und eine trans-Form auftreten, die noch dazu — wie auch der Grundkörper selbst — aktivierbar sein müßten.

Solche Isomerieerscheinungen sind bisher in der Chromindanreihe ganz unbekannt. Ein von uns aufgefundenes cis-trans-isomeres Paar, das wahrscheinlich dieser Reihe angehört, wird weiter unten beschrieben.

Unser Dioxykörper muß nun unbedingt zur cis-Reihe gehören; das zeigt uns die Existenz des Acetonkondensationsproduktes, dessen Entstehung, wie man am Modell sieht, nur unter dieser Voraussetzung verständlich ist.

Ob die beiden Naturprodukte Brasilin und Hämatoxylin zur cis- oder zur trans-Reihe gehören, wissen wir noch nicht.

Besonders eingehend haben wir die Reduktion des Dioxykörpers studiert, in der Hoffnung, nach dem einen oder anderen Verfahren das  $\mu'$ -Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzen und so synthetisch zum Tetramethyl-hämatoxylin gelangen zu können. Dieses Ziel wurde aber nicht erreicht. Falls sich überhaupt einheitliche Reduktionsprodukte isolieren ließen, lag entweder das Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin XXIII oder aber das Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin XXIV vor, entweder wurden also die beiden Hydroxylgruppen einfach entfernt oder aber sie wurden beide durch Wasserstoff ersetzt.



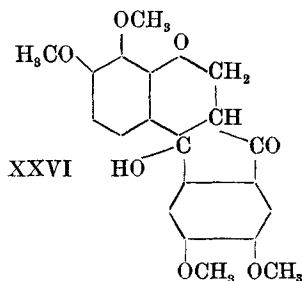
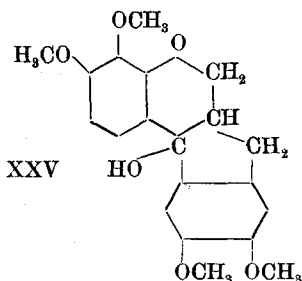
Der Anhydrokörper vom Schmp. 172° wurde bei der Reduktion des Dioxykörpers mit Natriumhyposulfit oder mit Zinkstaub, der Desoxykörper vom Schmp. 151° bei der Reduktion mit aktiviertem Wasserstoff erhalten.

Das gleiche Ergebnis wurde bei der Reduktion des  $\mu$ -Methyläthers des Dioxykörpers erzielt. Es macht also für den Ablauf der Reduktion keinen Unterschied, ob die  $\mu$ -ständige Hydroxylgruppe methyliert ist oder nicht.

### 3. Tetramethyl-iso-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Dieses mit dem Tetramethyl-hämatoxylin isomere Reduktionsprodukt des Dioxykörpers entsteht leider in so geringer Ausbeute, daß eine eingehende Untersuchung bisher nicht möglich war<sup>1)</sup>. Es krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp.  $196^\circ$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen. Dementsprechend ließ sich auch ein tiefrotes Perchlorat der Verbindung isolieren.

Nehmen wir an, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons zum Tetramethyl-iso-hämatoxylin ganz normal die Kohlenstoffatome  $\mu$  und  $\mu'$  miteinander verknüpft werden, wie es ja für die Bildung des Dioxykörpers bewiesen ist, so kommen wir für den Isokörper ungezwungen zur Formel XXV welche uns gut erklärt, warum diese Verbindung im Gegensatz zum isomeren Tetramethyl-hämatoxylin ausgesprochene Halochromie zeigt. Auch steht mit dieser Formulierung in bester Übereinstimmung, daß bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff eine Hydroxylgruppe gefunden wird.



Als wir nun zum definitiven Beweis der gewählten Formulierung versuchten, den Oxykörper mit Chromsäure oxydativ abzubauen, erhielten wir statt des erwarteten Tetramethyl-hämatoxylons einen mit dieser Verbindung isomeren Körper

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1931 (1928).

vom Schmp. 172°, den wir vorläufig als Tetramethyl-oxo-isohämatoxylin bezeichnen wollen. Er unterscheidet sich von dem Tetramethyl-hämatoxylin ganz besonders dadurch, daß er ausgesprochene, blutrote Halochromie zeigt, während sich der letztere Körper in konz. Schwefelsäure nur mit orangegelber Farbe löst.

Wir nehmen für das Oxydationsprodukt die provisorische Formel XXVI an.

Die Tatsache, daß bei der Oxydation unseres Isokörpers nicht wie beim Tetramethyl-hämatoxylin eine Ringöffnung zwischen den Kohlenstoffatomen  $\mu$  und  $\mu'$  eintritt, beruht vielleicht darauf, daß sich aus der ersteren Verbindung mit Chromsäure zunächst ein Carbeniumsalz bildet, das besonders stabil gebaut ist. Immerhin bedarf die Frage nach der Konstitution des Isokörpers und seines Oxydationsproduktes noch einer weiteren Klärung.

Als wir nun versuchten, aus dem Isokörper mit Phosphor-pentoxyd Wasser abzuspalten, um so zum Tetramethyl-anhydrohämatoxylin zu gelangen — beim positiven Ausfall des Versuchs wäre die Konstitutionsfrage erledigt gewesen — erhielten wir ein ganz unerwartetes Resultat. Statt der erhofften Wasserabspaltung fand, wohl über ein Carbeniumsalz, eine Isomerisierung statt; es entstanden farblose Nadeln vom Schmp. 163°, welche die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial besaßen.

Die neue Verbindung zeigt ebenso wie der Isokörper vom Schmelzp. 196° blutrote Halochromie, auch wird sie durch Chromsäure zum gleichen Oxyketon oxydiert; sie steht dem Isokörper also chemisch so nahe, daß es sich hier nur um einen Fall von cis-trans-Isomerie handeln kann. Wir wollen die höher schmelzende Form als die  $\alpha$ -, die niedriger schmelzende als die  $\beta$ -Form bezeichnen. Welche der beiden die cis- und welche die trans-Konfiguration besitzt, können wir noch nicht sagen.

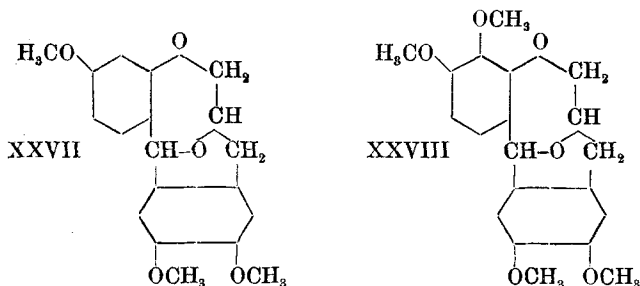
Ein bemerkenswerter Unterschied im chemischen Verhalten der beiden isomeren Formen besteht darin, daß sich die  $\beta$ -Form glatt mit Essigsäureanhydrid acetylieren läßt (Schmelzpunkt des Acetylderivats 144°), während sich die  $\alpha$ -Form als indifferent gegen dieses Reagens erwies. Dieses

unterschiedliche Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des Isokörpers ist wohl auf sterische Ursachen zurückzuführen.

#### 4. Tetramethyl-*allo*-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Wie schon oben erwähnt, entsteht diese mit dem tetramethylierten Hämatoxylin isomere Verbindung vom Schmp.  $150^{\circ}$  bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylois mit Natriumamalgam.

Eine Reduktion mit Natriumamalgam haben wir seinerzeit auch beim Trimethyl-brasilin ausgeführt<sup>1)</sup>. Wir konnten auf Grund systematischer Abbaueversuche zeigen, daß das von uns erhaltene Trimethyl-*allo*-brasilin  $C_{19}H_{20}O_5$  ein Oxydokörper der Konstitution XXVII ist, so daß es nahe liegt, dem Tetramethyl-*allo*-hämatoxylin die entsprechende Formel XXVIII zu geben.



Mit dieser Formulierung steht in bester Übereinstimmung, daß der *allo*-Körper mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Halochromie gibt, daß sich in ihm weder mit Hydroxylamin, noch mit Semicarbazid eine Ketogruppe nachweisen läßt und daß die Zerewitinoff-Probe negativ ausfällt.

In der Brasilinreihe ließen sich die sauerstoffhaltigen Ringe des Allokörpers auf reaktivem Wege öffnen. Eine entsprechende Reaktion gelang in der Hämatoxylinreihe nicht.

Ebenso wie das Tetramethyl-*iso*-hämatoxylin tritt auch die isomere *allo*-Verbindung in isomeren Formen auf. Wird der *allo*-Körper vom Schmp.  $150^{\circ}$  mit Phosphorpentoxyd erwärmt, so isomerisiert er sich zu einer Verbindung vom

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1928 (1928); J. prakt. Chem. [2] **140**, 9 (1934).

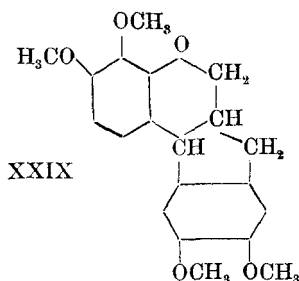
Schmp. 166° (aus Anisol umkrystallisiert). Die beiden isomeren Verbindungen, von denen wir die höher schmelzende als die  $\alpha$ -, die niedriger schmelzende als die  $\beta$ -Form bezeichnen wollen, stehen sich im chemischen Verhalten so außerordentlich nahe, daß sie strukturidentisch sein müssen.

Der einzige charakteristische Unterschied der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form besteht darin, daß die  $\alpha$ -Form im Gegensatz zur  $\beta$ -Form eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen hat. Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Pyridin, Benzol usw. werden addiert. Der Alkoholverbindung, die in feinen, farblosen Nadelchen krystallisiert, die sich bei 125—132° unter Aufschäumen zersetzen, kommt die Formel  $2C_{20}H_{22}O_6, C_2H_5OH$  zu. Beim Erhitzen hinterbleibt der reine allo-Körper  $C_{20}H_{22}O_6$ .

### 5. Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin

#### 3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan, $C_{20}H_{22}O_6$

Die Verbindung  $C_{20}H_{22}O_6$  wurde in geringer Ausbeute bei der Reduktion des Diketons mit amalgamiertem Zink und Salzsäure erhalten. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen bzw. flachen Nadeln vom Schmp. 147—148,5°, die sich in konz. Schwefelsäure hellgelb lösen. Nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist die Verbindung identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin vom Schmp. 148—148,5° (XXIX), dessen Synthese schon früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>.



Vom Tetramethyl-hämatoxylin unterscheidet sich diese Verbindung nur durch das Fehlen des alkoholischen Hydroxyls.

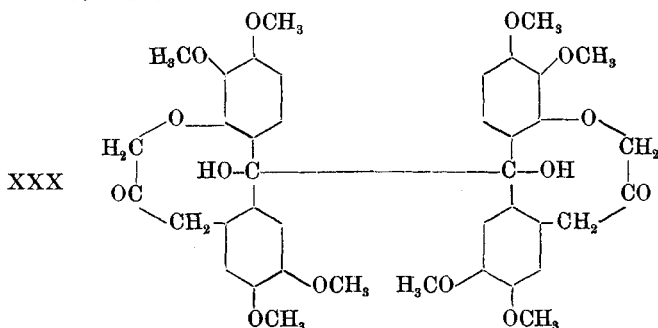
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 294 (1928).



6. Pinakonkörper,  $C_{40}H_{42}O_{14}$ 

Dieses Reduktionsprodukt (Darstellung vgl. S. 201 u. 202) bildet kleine, farblose Blättchen, die sich bei  $287^{\circ}$  unter vorhergehender Bräunung zersetzen. Es ist alkalionlöslich und gibt mit konz. Schwefelsäure primär eine tannengrüne Halochromie; doch schlägt die Farbe bald in ein schmutziges Braun-rot um.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen für diese Verbindung die Formel  $C_{40}H_{42}O_{14}$ . Da sie ausgesprochene Halochromie zeigt, sich leicht in ein Diacetylderivat vom Schmp.  $291^{\circ}$  überführen läßt<sup>1)</sup>, da ferner mit Chromsäure das Diketon Tetramethyl-hämatoxylon zurückgebildet wird, so wird man die Formel XXX als besten Ausdruck für ihre Konstitution betrachten.



## b) Reduktionsprodukte des Trimethylbrasilons

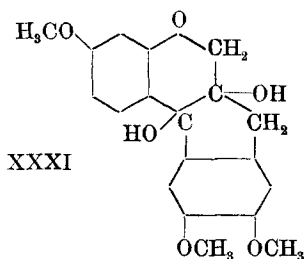
Über einige Reduktionsprodukte des Trimethylbrasilons ist bereits früher eingehend berichtet worden<sup>2)</sup>. Die folgenden Ausführungen bilden eine wesentliche Ergänzung des bisher Mitgeteilten.

Im Jahre 1928 haben Perkin, Ray und Robinson<sup>3)</sup> den Dioxykörper XXXI beschrieben, also ein Monoxy-trimethylbrasilin. Sie erhielten die Verbindung durch Reduktion des Trimethylbrasilons (IV) mit Zinkstaub und Eisessig.

<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mitteilung ist  $283^{\circ}$  angegeben.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1923 (1928); J. prakt. Chem. [2] **137**, 227 (1933); **140**, 10 (1934).

<sup>3)</sup> J. chem. Soc., London **1928**, I, 1507.



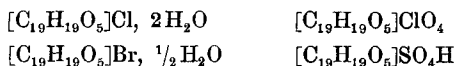
Wir haben den Versuch mit positivem Erfolg wiederholt, konnten aber trotz mancher Änderungen in den Versuchsbedingungen die Ausbeuten nicht über 16—17% d. Th. bringen (die englischen Forscher geben keine Ausbeuten an). Neben dem Perkinschen Dioxykörper erhielten wir den schon von P. Pfeiffer, R. Hilpert und P. Schneider<sup>1)</sup> beschriebenen „bimolekularen“ Pinakörper  $C_{38}H_{38}O_{12}$  vom Schmp. 285°, der sich in konz. Schwefelsäure primär mit gelber Farbe löst.

Der Versuch, Trimethyl-brasilin mit Bleitetracetat direkt zum Dioxykörper aufzuoxydieren, führte nicht zum Ziel. Die Oxydation ging weiter und es entstand Trimethyl-brasilon.

Der reine Dioxykörper bildet farblose Rhomboeder vom Schmp. 167—167,5° (Lit.-Ang. 165°); er löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe; doch schlägt die Farbe bald nach Gelb mit grüner Fluorescenz um, indem Perylumsalzbildung erfolgt.

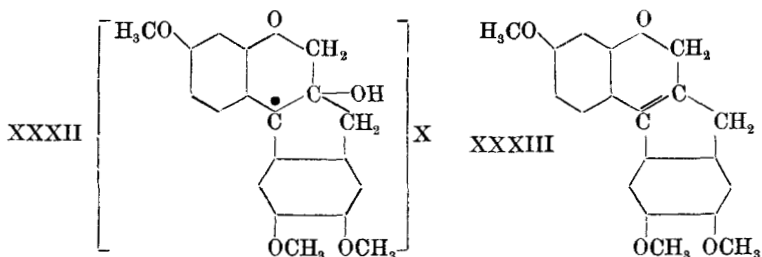
Im Gegensatz zum Dioxykörper der Hämatoxylinreihe ließ sich das Trimethyl-oxy-brasilin nicht mit Aceton kondensieren; mit Cyclohexanon trat ebenfalls keine Reaktion ein.

Wie schon die englischen Forscher gefunden haben, geht der Dioxykörper mit Mineralsäuren leicht in charakteristische rote Salze über. Da bisher keine Analysen dieser Salze vorliegen, haben wir sie etwas näher untersucht. Sie zeichnen sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und entsprechen der Formel  $[C_{19}H_{19}O_5]X$ . Durch wäßriges Ammoniak werden sie wieder in den farblosen Dioxykörper übergeführt. Die folgenden Salze wurden analysiert:



<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 137, 228 (1933).

Ihrer Konstitution nach sind diese roten Salze als Carbeniumsalze der Formel XXXII aufzufassen.

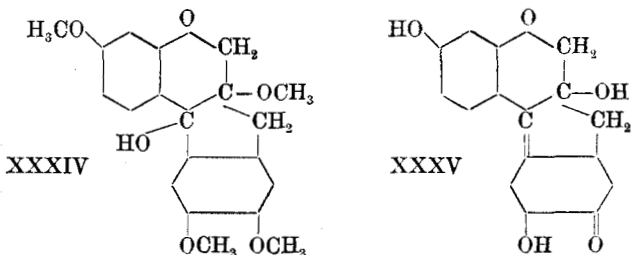


Alle Versuche den Dioxykörper zum Trimethylbrasilin zu reduzieren, scheiterten (vgl. auch die Angaben der englischen Forscher). Falls überhaupt Reduktion eintrat, entstand das Trimethyl-anhydro-brasilin der Formel XXXIII, indem einfach die beiden Hydroxylgruppen durch das Reduktionsmittel herausgeholt wurden.

Wir hofften nun dadurch unser Ziel — Synthese eines Brasilin-methyläthers — zu erreichen, daß wir das  $\mu$ -ständige Hydroxyl methylierten und dann den  $\mu$ -Methyläther der Reduktion unterwarfen.

Der  $\mu$ -Methyläther entsteht leicht beim Behandeln des Dioxykörpers mit Jodmethyl und konz. Alkali. Er bildet eine glasartige, bei 54—60° erweichende Masse, die sich nicht kristallisieren ließ; doch stimmen die Analysen, vor allem auch der Methoxylwert, gut auf die Formel  $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OCH_3)_4$ .

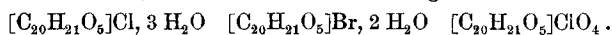
Dem Methylierungsprodukt kommt die Formel XXXIV zu, es ist also strukturidentisch mit einer Verbindung, die vor längerer Zeit Perkin<sup>1)</sup> durch Methylieren des natürlichen



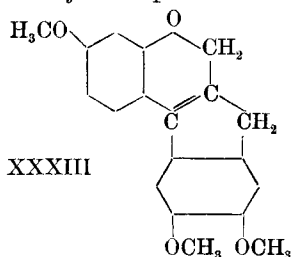
<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 1908, 1136.

Trimethyl-brasileins XXXV erhalten hat. Auch die Perkinsche Verbindung konnte nicht krystallin erhalten werden; als Erweichungspunkt wird — in Übereinstimmung mit unserem Befund — 55—60° angegeben. Trotzdem sind aber die beiden Verbindungen nicht identisch, da das Perkinsche Ausgangsmaterial Brasilein optisch aktiv ist, sein Methylierungsprodukt also ebenfalls aktiv sein muß, während unsere Verbindung, die sich vom inaktiven Trimethyl-brasilon ableitet, natürlich inaktiv ist.

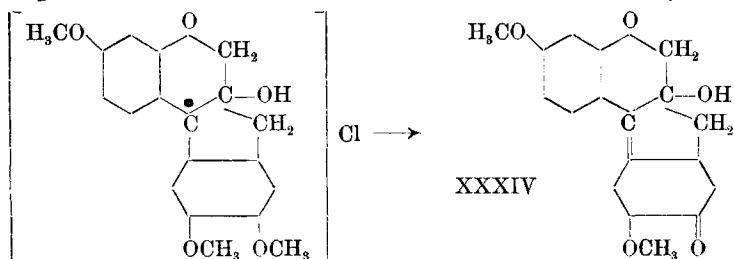
Mit Säuren geht unser Methyläther, entsprechend dem Verhalten des zugrunde liegenden Dioxykörpers, in rot gefärbte Salze über, von denen wir die folgenden isoliert haben:



Wir versuchten nun unseren Methyläther im gewünschten Sinn zu reduzieren, aber ohne Erfolg. Indem gleichzeitig das  $\mu'$ -Hydroxyl und das  $\mu$ -Methoxyl entfernt wurden, kamen wir zu dem Äthylenkörper XXXIII.



Ein weiterer Versuch, die Synthese eines methylierten Brasilins zu erreichen, bestand darin, daß wir, in Analogie zu dem Übergang von p-Methoxy-triphenyl-chlormethan in Fuchson, versuchten, aus dem Chlorid des Dioxykörpers durch Erhitzen Chlormethyl abzuspalten. Es sollte so der chinoide Körper XXXIV entstehen, der sich zu einem Dimethyläther



des Brasilins reduzieren lassen müßte. Die Reaktion verlief im wesentlichen im gewünschten Sinn; alle Reinigungsversuche des schwarzen Erhitzungsproduktes waren aber vergeblich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Versuchsteil

### A. Reduktionsversuche

#### 1. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Magnesium und Eisessig<sup>1)</sup>

Man löst 15 g Tetramethyl-hämatoxylon unter Erwärmen in einem Gemisch von 300 ccm Eisessig und 300 ccm Benzol und gibt nach dem Abkühlen auf 30° in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren 15 g Magnesiumspäne hinzu. Gegen Ende des Versuchs (Dauer etwa 8 Stunden) wird mit etwas Wasser verdünnt, da sonst das Reaktionsgemisch durch das ausgeschiedene Magnesiumacetat zu einem dicken Brei erstarrt. Sobald alles Magnesium in Lösung gegangen ist, wird mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt und der im Laufe von 12 Stunden abgeschiedene, zum Teil krystalline Niederschlag abgetrennt (Rohprodukt I). Aus der im Filtrat befindlichen Benzolschicht hinterbleibt nach dem Eindampfen ein dunkel gefärbtes Öl, das mehrmals mit wenig abs. Äther ausgezogen wird. Es bleibt so ein in Äther unlösliches, weißes amorphes Produkt zurück (Rohprodukt II). Die vereinigten ätherischen Auszüge ergeben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen dunkel gefärbten, öligen Rückstand, dessen benzolische Lösung mehrmals mit Natronlauge ausgezogen wird. Man wäscht dann die benzolische Schicht mit wäßriger Soda und mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine geringe Menge eines dunkelbraunen Öls, das langsam erstarrt (Rohprodukt III). Die alkalischen Auszüge werden mit verd. Salzsäure angesäuert und ergeben so noch eine kleine Menge eines farblosen Niederschlags der mit dem Rohprodukt I vereinigt wird.

---

<sup>1)</sup> Vgl. auch P. Pfeiffer u. Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1931 (1928).

Das Rohprodukt I wird aus wenig heißem abs. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so große, farblose Nadeln vom Schmp.  $188^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und rein blauem Ablauf lösen. Es liegt hier Tetramethyl-hämatoxylylonol  $C_{20}H_{22}O_7$  vor. Ausbeute etwa 10 g.

Aus dem Rohprodukt II erhält man beim Umkrystallisieren aus viel heißem Eisessig farblose Blättchen, die bei  $287^{\circ}$  u. Zers. schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tannengrüner Farbe lösen, die schnell in ein schmutziges Gelb übergeht. Wir haben hier den Pinakonkörper  $(C_{20}H_{21}O_7)_2 = C_{40}H_{42}O_{14}$  vor uns. Ausbeute an analysenreiner Substanz etwa 3 g.

Krystallisiert man das Rohprodukt III mehrfach aus wenig wasserfreiem Methylalkohol um, so werden farblose, miteinander verfilzte Nadeln erhalten, die bei  $196^{\circ}$  schmelzen<sup>1)</sup>. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Es handelt sich hier um das  $\alpha$ -Tetramethyl-iso-hämatoxylin  $C_{20}H_{22}O_6$ . Die Ausbeute an diesem Produkt betrug nur 1,5 bis 2% des Ausgangsmaterials. Trotz mannigfacher Abänderungen der Reduktionsbedingungen ließ sie sich nicht steigern.

## 2. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylylons mit Natriumamalgam und Eisessig

Man löst 6 g Tetramethyl-hämatoxylylon unter Erwärmen in 200 ccm Eisessig und 200 ccm Alkohol, kühlt auf etwa  $60^{\circ}$  ab und gibt unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 300 g 3%-iges Natriumamalgam hinzu. Während der ganzen Versuchsdauer (etwa 7 Stunden) hält man die Temperatur auf etwa  $60^{\circ}$ . Nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung vom Quecksilber ab, engt sie auf etwa ein Drittel ihres Volumens ein und neutralisiert die noch heiße Flüssigkeit vorsichtig mit einer konz. wäßrigen Sodalösung. Es scheidet sich ein gelb-braun gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig abs. Alkohol bildet das Reduktionsprodukt farblose, große Krystalle vom Schmp.  $150^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablaufrfarbe lösen. Es liegt hier das Tetramethyl-allo-hämatoxylin  $C_{20}H_{22}O_6$  vor, insbesondere diejenige Modi-

<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mitteilung ist  $188-192^{\circ}$  angegeben.

fikation, die wir als  $\beta$ -Form bezeichnet haben (vgl. den theoretischen Teil). Ausbeute 2,8 g.

Aus der vom rohen allo-Körper abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen ein hell gefärbter Niederschlag aus, der im wesentlichen aus dem Tetramethyl-hämatoxylonol  $C_{20}H_{22}O_7$  (blau-violette Halochromie) besteht.

### 3. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Zinkamalgam und Salzsäure

Man löst 3,7 g Tetramethyl-hämatoxylon in 30 ccm Eisessig und kocht die Lösung 5 Stunden lang am Rückfluß mit 6 g amalgamiertem Zink und 30 ccm 12,5% ige wäßriger Salzsäure. Nach jeder Stunde gibt man 2 ccm 37% iger Salzsäure hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man das Reaktionsgemisch, versetzt das Filtrat mit dem 3-fachen Volumen Wasser und läßt über Nacht stehen. Es setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der sich nicht krystallisieren läßt. Aus dem Filtrat dieses Niederschlags scheiden sich nach längerer Zeit, in etwa 3 Wochen, braune Kryställchen aus, die bei etwa 143—145° schmelzen. Krystallisiert man sie mehrfach aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man fast farblose Tafeln vom Schmp. 149—150°, die sich in konz. Schwefelsäure hellgelb mit farblosem Ablauf lösen; bei längerem Stehen wird die Farbe der Lösung orange. Es liegt hier nach Analyse, Schmelzpunkt und Halochromie Tetramethyl-desoxy-hämatoxylol  $C_{20}H_{22}O_5$  vor, dessen Schmelzpunkt bei 151° liegt. Der Mischschmelzpunkt mit dem von P. Pfeiffer und Mitarbeitern<sup>1)</sup> schon früher synthetisierten Desoxykörper ergab keine Depression. Die Ausbeute betrug nur etwa 5% d. Th.

4,965 mg Subst.: 12,785 mg  $CO_2$ , 2,840 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{22}O_5$  Ber. C 70,13 H 6,48 Gef. C 70,20 H 6,40

Wie zu erwarten war, ließ sich das Reduktionsprodukt nicht acetylieren.

### 4. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Zinkstaub und Eisessig

Man schlämmt 3 g feingepulvertes Tetramethyl-hämatoxylon in 300 ccm Alkohol und 15 ccm Eisessig auf, gibt einen großen

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 842 (1928).

Überschuß an Zinkstaub hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch etwa 65—70 Stunden bei Zimmertemperatur gut durch. Dann filtriert man, verdünnt das Filtrat mit der 2—3-fachen Menge Wasser und engt es bei 40° i. V. stark ein. Es fällt ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 1,6 g. Zieht man nun das Rohprodukt einige Male mit wenig heißem Alkohol aus, so bleibt ein Teil ungelöst (Fraktion I). Aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich beim Abkühlen farblose Krystalle aus (Fraktion II). Die Mutterlauge von Fraktion II enthält neben einer weiteren Menge gleicher Art stets noch in sehr geringer Menge farblose Nadelchen einer Fraktion III. Das Mengenverhältnis der drei Fraktionen ist sehr wechselnd. Nimmt man bei der Reduktion mehr Eisessig, so steigt die Ausbeute an Fraktion I.

Die Fraktion I wird in wenig heißem Pyridin gelöst und die Lösung mit Alkohol bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich dann farblose, große Krystalle aus, die bei 285—287° unter vorausgehender Braunfärbung u. Zers. schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure primär mit tannengrüner Farbe lösen. Es liegt der Pinakonkörper  $(C_{20}H_{21}O_7)_2 = C_{40}H_{42}O_{14}$  vor, der auch bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Magnesium und Eisessig erhalten wird. Beide Reduktionsprodukte sind nach ihren gesamten Eigenschaften identisch. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Die Fraktion III bildet nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 188°, die sich in konz. Schwefelsäure rot-violett mit blauem Ablauf lösen. Hier haben wir es mit dem auch auf andere Weise entstehenden Tetramethyl-hämatoxylonol  $C_{20}H_{22}O_7$  zu tun.

Wird die Hauptfraktion II 2-mal aus abs. Alkohol krystallisiert, so erhält man farblose, rhomboedrische Krystalle, die bei 192° sintern und bei 194° scharf durchschmelzen. Sie lösen sich mit tieferer Farbe in konz. Schwefelsäure und haben wie das Tetramethyl-hämatoxylonol die Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}O_7$ . Wie im theoretischen Teil gezeigt worden ist,



hat diese Verbindung die Konstitution eines Tetramethyl- $\mu'$ -oxy-hämatoxyloins.

### 5. Reduktion des Trimethyl-brasilons

Man schlämmt 3 g Trimethyl-brasilon mit einem großen Überschuß an Zinkstaub in 330 ccm Alkohol auf, gibt 20 ccm Eisessig hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch 3—5 Tage lang ununterbrochen bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine. Dann filtriert man von ungelöstem Zink und Diketon ab, neutralisiert im Filtrat die Essigsäure zur Hälfte mit fester Soda, fügt 300 ccm Wasser hinzu und dampft i. V. bei etwa 40° im Verlauf von 8 Stunden weitgehend ein. Aus der so erhaltenen wäßrig-essigsauen Lösung fällt ein schmutzig-brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird (Fraktion I). Das nach dem Erkalten ammoniakalisch gemachte Filtrat ergibt erneut eine Fällung (Fraktion II).

Krystallisiert man die Fraktion I unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol um, so fällt zunächst etwas unverändertes Ausgangsmaterial aus; dann erhält man nach einigem Stehen lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 285°, die sich in konz. Schwefelsäure zunächst gelb lösen, doch dunkelt die Farbe bald nach. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie liegt das schon von Pfeiffer und Hilpert beschriebene  $\beta$ -Trimethyl-brasilopinakon der Formel  $(C_{19}H_{19}O_6)_2 = C_{38}H_{38}O_{12}$  vor. Von diesem Reduktionsprodukt wird um so mehr erhalten, je größer die Konzentration des ursprünglichen Reaktionsgemisches an Essigsäure ist.

Die mit wäßrigem Ammoniak ausgefällte Fraktion II bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Rhomboeder, die bei 167—167,5° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe, die aber bald unter Pyryliumsalzbildung nach Gelb umschlägt. Die gelbe Lösung zeigt schöne, grüne Fluoreszenz. Nach der Analyse kommt diesem Reduktionsprodukt die Formel  $C_{19}H_{20}O_6$  zu; es ist identisch mit der von Perkin, Ray und Robinson<sup>1)</sup> auf ähnlichem Wege dargestellten Verbindung, deren Schmelzpunkt sie zu 165° angeben.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 1928, 1507, 1512.

## B. Beschreibung der einzelnen Reduktionsprodukte und ihrer Derivate

### a) Tetramethyl-hämatoxylonol und seine Abwandlungen

#### 1. Tetramethyl-hämatoxylonol, $C_{20}H_{22}O_7$

Die Darstellung dieser Verbindung vgl. auf S. 219 u. 222. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmp.  $188^\circ$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe und rein blauem Ablauf lösen.

Die Analyse vgl. P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1930 (1928). Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff<sup>1)</sup> wurde mit 0,1735 g Substanz in 5,15 g Pyridin + 12,6 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,25% aktiver Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,27%.

Es gelang nicht, den Onolkörper mit Zinkstaub und Eisessig weiter zu reduzieren. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde unverändertes Onol zurückerhalten. Beim Behandeln des Onolkörpers mit amalgamiertem Zink, Eisessig und Salzsäure entstanden ölige Produkte, die allmählich erstarrten, sich aber nicht umkrystallisieren ließen.

#### 2. Oxim des Onols

Man schlämmt 3 Gewichtsteile (1,5 Mole) von fein gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiges, wasserfreies Natriumacetat in Alkohol auf, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, gibt 10 Teile (1 Mol.) Onol hinzu und kocht 3—4 Stunden am Rückfluß. Dann fällt man das gebildete Oxim mit Wasser aus und krystallisiert das Rohprodukt zweimal aus Amylalkohol um. Das reine Oxim bildet kleine, 6-seitige Prismen, die bei  $206$ — $208^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure rot mit lila Ablauf.

Kocht man eine Lösung des Oxims in wenig Methylalkohol einige Minuten mit etwas verdünnter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und läßt einige Zeit stehen, so fällt wieder reines Onol aus. Die Verseifung des Oxims erfolgt also sehr leicht.

4,882, 5,272 mg Subst.: 0,150 ( $23^\circ$ , 761 mm), 0,162 ( $20^\circ$ , 759 mm) ccm N.  
 $C_{20}H_{23}O_7N$  Ber. N 3,60 Gef. N 3,55, 3,58.

<sup>1)</sup> Verbessertes Verfahren von O. Schmitz-Dumont u. K. Ha-mann, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 71 (1933).

## 3. Acetylderivat

Man erhitzt 1 g Onol mit einem Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang zum Sieden, dampft zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Reaktionsmasse mehrmals mit Alkohol auf dem Wasserbad zur Trockne ein, wäscht den Rückstand zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser und krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus Alkohol um. Feine, lange, völlig farblose Nadeln, die bei 145—146° schmelzen. Ausbeute an reinem Acetylderivat 0,8 g.

Die Analyse der Verbindung vgl. bei P. Pfeiffer und Mitarbeitern, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1931 (1928).

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerevitinoff wurde mit 0,2006 g Substanz in 3,7 g Pyridin + 12,6 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,07% aktiver Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,24%. Das Acetylderivat enthält also keinen aktiven Wasserstoff.

Bei dem Versuch, das Acetylderivat zu oximieren, wurde unter Abspaltung des Acetylrestes das Oxim des Onols erhalten.

## 4. Methyläther des Onols.

Man löst 1 g Onol unter Zusatz von etwas Alkohol in 20 ccm 2n-Kalilauge, erwärmt und gibt zu der heißen Lösung auf einmal 5 ccm Dimethylsulfat. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion fügt man noch etwa 7 ccm 2n-Kalilauge hinzu, läßt das Ganze einige Zeit stehen und saugt den krystallinen Niederschlag ab. Aus viel Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 170°, die sich in konz. Schwefelsäure intensiv rot mit blauem Ablauf lösen. Ausbeute an reinem Methyläther 0,6 g. Leicht löslich in Pyridin, gut löslich in heißem Benzol, Alkohol und Aceton; schwer löslich in Äther. Zur Analyse trocknen bei 110° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4,732 mg Subst.: 11,200 mg CO<sub>2</sub>, 2,640 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 64,95 H 6,23 Gef. C 64,50 H 6,24

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerevitinoff wurde mit 0,2096 g Substanz in 7,3 g Pyridin + 10,5 g Xylol durchgeführt. Es wurden 0,01% aktiver

Wasserstoff erhalten; berechnet für 1 H 0,26%. Die Substanz enthält also keinen aktiven Wasserstoff.

Löst man den Methyläther in kalter konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis, so entsteht ein krystalliner Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186° schmilzt und seinen ganzen Eigenschaften nach freies Onol ist.

Der Versuch, den Methyläther mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur zu oximieren, verlief negativ. Es wurde unveränderter Methyläther zurückgewonnen. Im Gegensatz dazu läßt sich das Onol selbst glatt oximieren (siehe oben!).

Zur Oxydation wird eine Lösung von 0,3 g des Methyläthers in 10 ccm Eisessig in der Kälte nach und nach mit einer wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure versetzt. Dann wird nach 1-stündigem Stehen zum Reaktionsgemisch Wasser gegeben und der gebildete Niederschlag mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Produkts 207—208,5°. Die Farbe der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung des Oxydationsproduktes ist in der Durchsicht hellgrün, in der Aufsicht weinrot. Ausbeute etwa 25% d. Th.

33,65 mg Subst.: 77,25 mg CO<sub>2</sub>, 16,01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C 62,61 H 5,82

Das Oxydationsprodukt ist also durch Ersatz von 2 H-Atomen durch 1 O-Atom entstanden. Nach einer Zerewitinoff-Bestimmung (0,2032 g Substanz in 6,6 g Pyridin + 7,9 g Xylol) enthält es keinen aktiven Wasserstoff. Gefunden 0,04% aktiver Wasserstoff; berechnet für 1 H 0,25%.

Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

### 5. Oxydativer Abbau des Onols

Man kühlt eine Lösung von 0,5 g Onol in 2,5 ccm Eisessig auf 10° ab und versetzt sie tropfenweise mit einer Lösung von 0,37 g Chromsäure in 0,25 ccm Wasser und 1,5 ccm Eisessig, wobei die Temperatur höchstens auf 30° steigen darf. Während der Oxydation bildet sich ein Niederschlag, der sich gegen Ende der Reaktion wieder löst. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 Tage stehen, filtriert den erneut

gebildeten Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Eiswasser um. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 191,5—193°; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe; beim Erwärmen der  $H_2SO_4$ -Lösung wird die Farbe intensiver und geht in Bläulich-rot über. Dieses Oxydationsprodukt, dem die Formel  $C_{20}H_{20}O_9$  zukommt, ist identisch mit dem sogenannten Dihydro-hämatoxylin-säure-lacton von Perkin<sup>1)</sup>. Wir haben diese Verbindung nach dem Verfahren von Perkin dargestellt und genau mit unserem Oxydationsprodukt verglichen. Das Perkinsche Produkt schmolz bei 193,5° und gab mit unserer Verbindung keine Depression; es zeigte auch die gleichen Farberscheinungen mit konz. Schwefelsäure wie unsere Verbindung.

## Analyse des Oxydationsproduktes

4,771 mg Subst.: 10,360 mg  $CO_2$ , 2,15 mg  $H_2O$ . $C_{20}H_{20}O_9$  Ber. C 59,40 H 4,98 Gef. C 59,20 H 5,04

Zur weiteren Identifizierung unseres Oxydationsproduktes mit der Perkinschen Lactonsäure haben wir die beiden Verbindungen auf die übliche Weise mit Diazomethan in ihre Methylester übergeführt<sup>2)</sup>. Die Reaktionen verliefen bei beiden Verbindungen ganz gleich. Beim Umkrystallisieren der Rohprodukte aus hochsiedendem Ligroin, dann aus Methylalkohol wurden in beiden Fällen in quantitativer Ausbeute farblose, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 159—160° schmolzen. Eine Mischprobe gab keine Depression. Analysiert wurde der Methylester unseres Oxydationsproduktes.

4,581 mg Subst.: 10,085 mg  $CO_2$ , 2,210 mg  $H_2O$ . $C_{21}H_{22}O_9$  Ber. C 60,28 H 5,30 Gef. C 60,04 H 5,406. Bromhaltiges Onol,  $C_{20}H_{21}O_7Br$ 

Tetramethyl-brom-hämatoxylin. Man versetzt eine Lösung von 1 g Tetramethyl-hämatoxylin in 40 ccm Eisessig mit 0,8 g Brom und belichtet die Lösung 3—4 Stunden lang mit kurzwelligem Licht. Es scheidet sich ein orangeroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit etwas Eisessig aus-

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 81, 244 (1902).<sup>2)</sup> Es wurde zur Methylierung Diazomethan genommen, da es sich bei der Verbindung  $C_{20}H_{20}O_9$  um eine Lactonsäure handelt und eine Verseifung der Lactongruppe vermieden werden sollte.

gewaschen wird. Dann gibt man zum Gesamtfiltrat bis zum Verschwinden der tiefroten Färbung Alkohol, fällt das bromierte Tetramethyl-hämatoxylin mit Wasser aus, filtriert es nach längerem Stehen ab und krystallisiert es zunächst aus hochsiedendem Ligroin, dann aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 188°. Ausbeute 0,5 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst orangegegelb, wird aber allmählich orangerot.

4,757 mg Subst.: 9,505 mg CO<sub>2</sub>, 2,090 mg H<sub>2</sub>O. — 3,280 mg Subst.: 0,598 mg Br.

C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>8</sub> Br	Ber.	C 54,91	H 4,85	Br 18,28
	Gef.	„ 54,49	„ 4,92	„ 18,23

**Tetramethyl-brom-hämatoxylon.** Man gibt zu einer Lösung von 1 g bromiertem Tetramethyl-hämatoxylin tropfenweise eine Lösung von 0,5 g Chromsäure in wenig Wasser. Die Temperatur soll nicht über 30° steigen. Dann läßt man das Reaktionsgemisch noch 3—4 Stunden stehen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus Eisessig oder Alkohol um. Ausbeute etwa 60% d. Th. Aus der chromhaltigen Mutterlauge läßt sich mit Wasser noch etwas Oxydationsprodukt ausfällen. Die Substanz bildet farblose Krystalle, die je nach der Art des Erhitzens zwischen 165 bis 197° schmelzen<sup>1)</sup>. Konz. Schwefelsäure löst mit rotoranger Farbe und gelbem Ablauf.

4,902 mg Subst.: 9,515 mg CO<sub>2</sub>, 1,800 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> Br	Ber.	C 53,20	H 4,25	Gef.	C 52,94	H 4,11
---	------	---------	--------	------	---------	--------

**Tetramethyl-brom-hämatoxylonol.** Man löst 1 g bromiertes Tetramethyl-hämatoxylon in 30 ccm Benzol und reduziert das Keton unter lebhaftem Turbinieren bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Gemisch von 0,65 g Magnesiumpulver und 10 ccm Eisessig, das man nach und nach zugibt. Sobald alles Magnesium gelöst ist, fügt man 200 ccm Benzol und 300 ccm Wasser hinzu, schüttelt im Scheidetrichter gut durch, hebt die Benzol-schicht gut ab und wäscht sie mit reinem Wasser. Dann dampft man das Benzol i. V. auf dem Wasserbad ab und löst den öligen Rückstand in Aceton. Beim Verdunsten des Acetons scheidet sich das Reduktionsprodukt in krystalliner Form

<sup>1)</sup> Es findet beim Erhitzen wahrscheinlich Wasserabspaltung statt.

aus. Aus Eisessig umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 188°. Ausbeute an reiner Verbindung 50% d. Th. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt, die Ablauffarbe ist dunkelgrün.

Zur Analyse trocknen i. Hochv. über Phosphorpentoxyd bei 80—100°.

4,810 mg Subst.: 9,350 mg CO<sub>2</sub>, 2,080 mg H<sub>2</sub>O. — 4,048 mg Subst.: 0,724 mg Br.

C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> Br	Ber. C 52,98	H 4,67	Br 17,64
	Gef. „ 53,01	„ 4,84	„ 17,88

b) *Tetramethyl-μ'-oxy-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-μ,μ'-dioxy-chromindan) und seine Abwandlungen*

1. Tetramethyl-μ'-oxy-hämatoxylin

Diese Verbindung, deren Darstellung auf S. 222 angegeben ist, bildet nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle, die bei 192° sintern und bei 194° klar durchgeschmolzen sind. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst tiefrot; nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen, geht die Farbe in Hellgelb mit schwach grünlicher Fluorescenz über (Pyriliumsalzbildung). Konz. wäßrige Salzsäure löst mit dunkelroter, Ameisensäure mit carminroter Farbe, die recht beständig ist. Sehr beständig gegen Alkali; selbst bei 8-stündigem Kochen der konz. alkoholischen Lösung mit festem Kali wird der Oxykörper unverändert zurückgewonnen. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

5,005 mg Subst.: 11,770 mg CO<sub>2</sub>, 2,700 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 64,14	H 5,92	Gef. C 64,14	H 6,03
--	--------------	--------	--------------	--------

Oxydation. Man fügt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 15 ccm Eisessig tropfenweise eine konz. wäßrige Lösung von 0,25 g Chromsäure. Nach 3-stündigem Stehen erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad und gibt nach dem Erkalten die 10-fache Menge Wasser hinzu. Es entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln bildet, die nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und der orangegelbem Lösungsfarbe

in konz. Schwefelsäure identisch mit den Krystallen des Tetramethyl-hämatoxylohs vom Schmp. 192—196° sind.

Kondensation mit Aceton. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 50 ccm wasserfreiem Aceton 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und läßt langsam verdunsten. Es scheiden sich dann rötlich gefärbte Krystallkrusten ab, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, zu Rosetten vereinigte Nadelchen, die bei 157° schmelzen. Sie lösen sich mit tieferer Farbe in konz. Schwefelsäure und sind halogenfrei.

5,289 mg Subst. (bei gewöhnl. Temp. i. V. getr.): 12,925 mg CO<sub>2</sub>,  
2,960 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 66,64 H 6,32 Gef. C 66,66 H 6,26

Versuche zur Acetylierung und Benzoylierung. Es gelang nicht, den Oxykörper mit Essigsäureanhydrid oder mit Thioessigsäure zu acetylieren. Es wurde die Ausgangsverbindung zurückerhalten. Die Reaktion mit Acetylchlorid in Pyridin führte ebenfalls nicht zum Ziel. Es trat Verharzung ein.

Mit Benzoylchlorid und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde ebenfalls kein Ergebnis erzielt.

#### Reduktion zum Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-chrominden)

Man löst 1 g des Oxykörpers in 20 ccm heißem Alkohol, gibt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und versetzt die Lösung nach und nach mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 2 g Natriumhyposulfit. Dann erwärmt man die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit 2 Stunden auf dem Wasserbad und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Nach längerem Stehen scheidet sich ein amorpher, hellbrauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen mehrfach aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Schwach bräunlich gefärbte grobe Nadeln, die sich bei 172—176° unter Dunkelfärbung zersetzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit etwas hellerem Ablauf. Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure identisch mit dem Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin von



Herzig und Pollak<sup>1)</sup>, dessen Synthese später von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> durchgeführt worden ist.

5,055 mg Subst.: 13,075 mg CO<sub>2</sub> und 2,720 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 70,58 H 5,93 Gef. C 70,54 H 6,02

Das gleiche Produkt bildet sich bei der Reduktion des Oxykörpers in Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Oxykörper in 20 ccm Eisessig einen großen Überschuß an Zinkstaub und versetzt das Reaktionsgemisch bei Wasserbadtemperatur tropfenweise mit 5 ccm konz. Salzsäure. Dann verdünnt man mit viel Wasser, neutralisiert mit Sodalösung und krystallisiert den Niederschlag aus wenig Alkohol um. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie ist dieses Reduktionsprodukt ebenfalls Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin.

Die Reduktion des Oxykörpers mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid-Lösung bei Siedetemperatur ergab ebenfalls den Anhydrokörper. In geringer Ausbeute wurde dieser auch erhalten, als das Chlorid des Oxykörpers in Eisessiglösung mit Calciumhydrid reduziert wurde.

#### Reduktion zum Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan)

Eine Lösung von 1 g Oxykörper in 100 ccm Eisessig wird mit 0,2 g Pd/BaSO<sub>4</sub>-Katalysator versetzt und dann mit Wasserstoff auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet ist (Versuchsdauer etwa 2 Stunden; H<sub>2</sub>-Aufnahme etwa 122 ccm) wird filtriert und das Filtrat mit wäßriger Soda neutralisiert. Nach längerem Stehen setzt sich dann ein schwach rötlich gefärbter Niederschlag ab, der aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose Blättchen, die bei 151° scharf durchschmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und fast farblosem Ablauf lösen. Die Verbindung ist nach Aussehen, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Lösungsfarbe identisch mit dem Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin vom Schmp. 151°<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2166 (1905).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 294 (1928).

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 839 (1928).

## 2. Salze des Tetramethyl- $\mu'$ -oxy-hämatoxylin Chlorid

Man gibt zu einer Aufschlammung von 0,1 g reinem Oxykörper in wenigen Tropfen Alkohol oder Aceton 2—3 Tropfen rauchender Salzsäure und erwärmt schwach, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der filtrierten, tiefroten Lösung scheiden sich i. V. bei gewöhnlicher Temperatur tiefrote Nadeln ab, die über Natronkalk getrocknet werden. Durch Wasser und durch 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iges wäßriges Ammoniak wird das Chlorid sofort entfärbt, indem der farblose Oxykörper vom Schmp. 194<sup>0</sup> zurückgebildet wird. Beim Erhitzen mit Eisessig bildet das Chlorid zunächst eine tiefrote Lösung, die sich nach einigem Stehen oder auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser entfärbt.

Das über Natronkalk getrocknete Salz enthält noch  $\frac{1}{2}$  Molekül H<sub>2</sub>O, das sich durch vorsichtiges Trocknen i. V. bei 45<sup>0</sup> entfernen läßt.

### Hydrat

4,445 mg Subst.: 9,750 mg CO<sub>2</sub>, 2,230 mg H<sub>2</sub>O. — 13,750 mg Subst.:  
4,800 mg AgCl.

2 [C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]Cl, H <sub>2</sub> O	Ber. C 59,78	H 5,52	Cl 8,83
	Gef. „ 59,68	„ 5,62	„ 8,88

### Wasserfreies Salz

4,901 mg Subst.: 10,960 mg CO<sub>2</sub>, 2,350 mg H<sub>2</sub>O. — 16,332 mg Subst.:  
5,770 mg AgCl.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]Cl	Ber. C 61,13	H 5,39	Cl 9,03
	Gef. „ 60,99	„ 5,36	„ 8,74

### Bromid

Aus einer Aufschlammung von 0,1 g Oxykörper in wenig Alkohol scheiden sich nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure (d = 1,38) allmählich tiefrote Nadeln aus, die längere Zeit auf Ton i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Mit wäßrigem Ammoniak wird augenblicklich der freie, farblose Oxykörper zurückgebildet.

4,942 mg Subst.: 9,925 mg CO<sub>2</sub>, 2,220 mg H<sub>2</sub>O. — 5,040 mg Subst.:  
2,180 mg AgBr.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]Br	Ber. C 55,05	H 4,84	Br 18,29
	Gef. „ 54,77	„ 4,98	„ 18,40

## Jodid

Die Darstellung des Jodids entspricht ganz der des Chlorids und Bromids der Reihe. Tiefrote Kristalle, die i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Mit wäßrigem Ammoniak wird der freie Oxykörper zurückgebildet. Schon nach wenigen Tagen nehmen die Jodidkristalle eine schwarzgrüne Färbung an, während sich das Chlorid und Bromid der Reihe wochenlang unverändert halten. Nachdem Verfärbung eingetreten ist, kann man mit wäßrigem Ammoniak den Oxykörper nicht mehr erhalten.

Analyse einer 2 Tage alten Probe

4,708 mg Subst.: 8,585 mg CO<sub>2</sub>, 1,940 mg H<sub>2</sub>O. — 10,300 mg Subst.: 4,930 mg AgJ.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]J	Ber. C 49,59	H 4,37	J 26,22
	Gef. „ 49,73	„ 4,63	„ 25,89

## Perchlorat

Darstellung analog der des Chlorids und Bromids der Reihe. Lange, rotviolette Nadeln, die im Exsikkator über Natronkalk getrocknet werden. Das Perchlorat ist das hydrolysenbeständigste Salz der Reihe. Es wird erst nach längerem Schütteln mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem wäßrigem Ammoniak entfärbt und geht dann in den freien Oxykörper über.

11,423 mg Subst.: 3,568 mg AgCl.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ber. 7,76	Gef. Cl 7,72
---	-----------	--------------

## Sulfat (Carbeniumsalz)

Man schlämmt 0,1 g Oxykörper in so wenig Alkohol auf, daß in der Siedehitze eben alles in Lösung geht und gibt zu der noch heißen Lösung einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Beim Abkühlen scheiden sich dann aus der tiefrot gefärbten Lösung die dunkelroten langen Nadeln des sauren Sulfats aus. Das Sulfat ist wesentlich hydrolysenbeständiger als die Halogenide der Reihe. Die Lösungsfarbe in Eisessig ist tiefrot und verschwindet erst bei starkem Erwärmen. Mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem wäßrigem Ammoniak entsteht der freie Oxykörper. Zur Analyse trocknen bei 45<sup>0</sup> i. V. bis zur Gewichtskonstanz.

5,101 mg Subst.: 9,865 mg CO<sub>2</sub>, 2,200 mg H<sub>2</sub>O. — 9,300 mg Subst.: 4,745 mg BaSO<sub>4</sub>.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub> H	Ber. C 52,87	H 4,88	S 7,06
	Gef. „ 52,84	„ 4,83	„ 7,01

## Sulfat (Pyryliumsalz)

Man löst 0,1 g Oxykörper in wenig konz. Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Sobald die zunächst dunkelrote Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist und einer orangegelben Platz gemacht hat, gießt man auf Eis und filtriert den orangefarbenen Niederschlag nach einiger Zeit ab. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig bildet das Salz lange, ineinander verfilzte, orangefarbene Nadelchen, die sich im Gegensatz zum Carbeniumsulfat spielend leicht in Wasser lösen. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung zeigt eine schwache, grüne Fluoreszenz. Es liegt hier das zuerst von Engels, Perkin und Robinson<sup>1)</sup> aus Pentamethyl-dihydro-hämateinol erhaltene sogenannte Tetramethyl-iso-hämateinsulfat vor. Zur Analyse trocknen i. V. bei 86°.

4,901 mg Subst.: 9,865 mg CO<sub>2</sub>, 2,060 mg H<sub>2</sub>O. — 9,428 mg Subst.: 5,140 mg BaSO<sub>4</sub>.

[C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> ]SO <sub>4</sub> H	Ber. C 55,02	H 4,62	S 7,35
	Gef. „ 54,89	„ 4,70	„ 7,48

### 3. $\mu$ -Methyläther des Tetramethyl- $\mu'$ -oxyhämatoxylin (3,4,9,10, $\mu$ -Pentamethoxy- $\mu'$ -oxy-chromindan)

Man reibt 2 g Oxykörper mit einigen Tropfen Alkohol an, gibt 1 g Ätzkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Nachdem Lösung eingetreten ist (nach 1—2 Stunden), setzt man zu dem hellgelb gefärbten Reaktionsgemisch, das beim Abkühlen völlig erstarrt, in der Kälte 2 g Jodmethyl, worauf die Reaktion unter Wärmeentwicklung einsetzt. Dann erwärmt man mehrere Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad, läßt erkalten und verdünnt mit Eiswasser. Es scheidet sich so ein öliger Niederschlag aus, der nach längerem Stehen fest wird. Man saugt das Reaktionsprodukt schnell ab, trocknet es im Vakuumexsikkator, löst es in wenig heißem Alkohol und verdünnt die Lösung mit der 3—4-fachen Menge Äther.

Nach längerem Stehen krystallisiert das Methylierungsprodukt in farblosen, dünnen, quadratischen Blättchen aus, die nach weiterem 2-maligem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol bei 144° sintern und bei 147° scharf durchschmelzen.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 93, 1151 (1908).

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tiefrot, entspricht also ganz der des zugrunde liegenden Tetramethyl-oxy-hämatoxylois; sie ist aber wesentlich beständiger als letztere. Erst nach längerem Stehen bzw. beim Erwärmen geht sie in eine grünstichig-gelbe Farbe über, die bei sehr großer Verdünnung von einer schwach grünlichen Fluorescenz begleitet ist. Verdünnt man die gelb gewordene Lösung von 0,5 g  $\mu$ -Methyläther in 5 cem konz. Schwefelsäure mit Eisessig, so scheidet sich das gleiche Pyryliumsalz aus, das auch aus dem freien Oxykörper erhalten worden ist. In konz. Salzsäure und in Ameisensäure löst sich der  $\mu$ -Methyläther mit prächtig karminroter Farbe, die sich auch bei längerem Stehen nicht verändert. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht der Äther in Tetramethyl-hämatoxylois über, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Zur Analyse trocknen bei 80° und 12 mm Druck.

4,612 mg Subst.: 10,985 mg CO<sub>2</sub>, 2,560 mg H<sub>2</sub>O. — 3,494 mg Subst.: 10,365 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 64,92	H 6,23	OCH <sub>3</sub> 39,96
	Gef. „ 64,96	„ 6,21	„ 39,31

Reduktionsversuche. Durch Natriumhyposulfit und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung wird der Methyläther, ganz wie der freie Oxykörper, zum Tetramethyl-anhydrohämatoxylois (Tetramethoxychromin) reduziert. Die gleiche Reduktion erfolgt mit Zinkstaub und Salzsäure. Das Reduktionsprodukt wurde durch seine halochromen Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Anhydrokörper identifiziert.

Reduziert man den Methyläther mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub>, so entsteht — wiederum in Analogie mit dem Verhalten des freien Oxykörpers — Tetramethyl-desoxyhämatoxylois (Tetramethoxychromindan). Auch hier war die Identifizierung des Reduktionsproduktes leicht durchzuführen.

#### 4. Salze des $\mu$ -Methyläthers

##### Chlorid

Man löst 0,5 g Methyläther in wenigen Tropfen heißen Alkohols und gibt zur Lösung 2—3 Tropfen rauchende Salz-

säure. Aus der tiefroten Flüssigkeit scheiden sich bald dunkelrote Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz aus, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden. Das so erhaltene Salz enthält wechselnde Mengen überschüssigen Chlorwasserstoffs. So entsprach eine Probe der Formel  $[C_{21}H_{23}O_6]Cl$ ,  $HCl$ ,  $4H_2O$ , eine andere Probe aber der Formel  $4[C_{21}H_{23}O_6]Cl$ ,  $HCl$ ,  $8H_2O$ . Mitgeteilt sei hier nur die Analyse des zweiten sauren Chlorids.

4,734 mg Subst.: 9,600 mg  $CO_2$ , 2,570 mg  $H_2O$ . — 14,240 mg Subst.: 5,820 mg  $AgCl$ . — 3,318 mg Subst.: 8,460 mg  $AgJ$  (Zeisel-Bestimmung).

Ber.	C 55,77	H 5,64	Cl 9,82	$OCH_3$ 34,23
Gef.	„ 55,51	„ 5,93	„ 10,09	„ 33,98

Erhitzt man die sauren Salze auf  $45^\circ$  bei 12 mm Druck, so wird der überschüssige Chlorwasserstoff abgegeben und es hinterbleibt das ebenfalls rotgefärbte neutrale Chlorid der Formel  $[C_{21}H_{23}O_6]Cl$ ,  $2H_2O$ . Die Entwässerung des Hydrats gelingt nicht, da bei höheren Temperaturen weitergehende Zersetzung erfolgt. Durch Wasser wird das Chlorid augenblicklich entfärbt, ohne in Lösung zu gehen. Bei dieser Hydrolyse wird der freie  $\mu$ -Methyläther vom Schmp.  $147^\circ$  zurückgebildet.

#### Analyse des Dihydrats.

4,766 mg Subst.: 9,915 mg  $CO_2$ , 2,510 mg  $H_2O$ . — 13,335 mg Subst.: 4,535 mg  $AgCl$ .

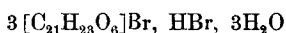
Ber.	C 56,93	H 5,70	Cl 8,10
Gef.	„ 56,86	„ 5,70	„ 8,41

#### Bromid

Die Darstellung des Bromids entspricht ganz der des Chlorids der Reihe. Man erhält primär dunkelrot gefärbte Krystallnadelchen, die eine tiefgrüne, messingglänzende Oberflächenfarbe zeigen. Es liegt hier ein saures Bromid wechselnder Zusammensetzung vor, welches durch vorsichtiges Erhitzen auf  $45^\circ$  bei 12 mm Druck in das normale, ebenfalls rote Bromid  $[C_{21}H_{23}O_6]Br$ ,  $H_2O$  übergeht. Durch wäßriges Ammoniak wird das Bromid zum freien  $\mu$ -Methyläther hydrolysiert.

#### Saures Bromid (eine von vielen Proben).

0,0872 g Subst. verloren beim Erhitzen 0,0450 g an Gewicht. — 4,707 mg Subst.: 8,805 mg  $CO_2$ , 2,170 mg  $H_2O$ . — 9,690 mg Subst.: 4,920 mg  $AgBr$ . — 3,021 mg Subst.: 7,250 mg  $AgJ$  (Zeisel-Bestimmung).



Ber. C	50,86	H	5,08	Br	21,50	OCH <sub>3</sub>	31,28	HBr	5,44
Gef. „	51,02	„	5,15	„	21,60	„	31,70	„	5,16

Monohydrat.

4,861 mg Subst.: 9,520 mg CO<sub>2</sub>, 2,410 mg H<sub>2</sub>O. — 11,848 mg Subst.: 4,867 mg AgBr.

[C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> ]Br, H <sub>2</sub> O	Ber. C	53,73	H	5,37	Br	17,04
	Gef. „	53,42	„	5,54	Br	17,48

Perchlorat

Fällt auf Zusatz von 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger wäßriger Überchlorsäure zu einer Lösung des  $\mu$ -Methyläthers in wenig heißem Alkohol in kurzer Zeit in Form dunkelviolettfärbter Nadelchen aus. Trocknen über Natronkalk im Vakuum. Das Perchlorat ist viel hydrolysenbeständiger als das Chlorid und Bromid der Reihe. Erst nach kurzem Erwärmen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak tritt Hydrolyse zum freien  $\mu$ -Methyläther ein.

10,290 mg Subst.: 3,180 mg AgCl.

[C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ber. Cl	7,53	Gef. Cl	7,64
---	---------	------	---------	------

5.  $\mu'$ -Methyläther des Tetramethyl- $\mu$ -oxy-hämatoxylois (3,4,9,10, $\mu'$ -Pentamethoxy- $\mu'$ -oxy-chromindan)

Man trägt in eine heiße Lösung von 1,4 g KOH in 100 ccm wasserfreiem Methylalkohol in kleinen Portionen 5 g des Chlorids des Dioxykörpers ein und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Dann wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der braun-rote Rückstand mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisiert: Derbe, farblose Prismen, die bei 159° schmelzen und mit dem entsprechenden Äthyläther vom Schmelzpunkt 158° eine deutliche Schmelzpunktsdepression geben. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Konz. Mineralsäuren lösen mit tieferer Farbe und gleichfarbigem Ablauf. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz; sie zeigte bei 60° im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

5,036 mg Subst.: 11,985 mg CO<sub>2</sub>, 2,790 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C	64,95	H	6,22	Gef. C	64,90	H	6,19
--	--------	-------	---	------	--------	-------	---	------

Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird der  $\mu'$ -Methyläther zum Tetramethyl-hämatoxylois oxydiert.

Fügt man zu einer konz. alkoholischen Lösung des  $\mu'$ -Methyläthers einige Tropfen 70%-iger wäßriger Überchlorsäure, so scheiden sich in kurzer Zeit die rotvioletten, langen Nadeln des Perchlorats des Dioxykörpers aus, die zur Analyse über Natronkalk im Vakuum getrocknet werden.

13,244 mg Subst.: 4,240 mg AgCl.

$[C_{20}H_{21}O_6]ClO_4$

Ber. Cl 7,76

Gef. Cl 7,92

6.  $\mu'$ -Äthyläther des Tetramethyl- $\mu'$ -oxy-hämatoxylyns (3,4,9,10-Tetramethoxy- $\mu'$ -äthoxy- $\mu'$ -oxy-chromindan)

Darstellung mit Hilfe von Ammoniak. Man gibt zu 50 ccm, bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigtem, wasserfreiem Äthylalkohol in kleinen Portionen 1 g des Chlorids des Dioxykörpers und leitet noch 4 Stunden lang in das Reaktionsgemisch Ammoniak ein. Dann filtriert man die gelbe Lösung ab und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein. Krystallisiert man den fast farblosen Rückstand mehrfach aus Alkohol um, so erhält man farblose Nadelchen, die bei 158° schmelzen. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton; schwer löslich in Äther und Benzol. Konz. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen mit tieferer Farbe und gleichfarbigem Ablauf.

Darstellung mit Hilfe von Ätzkali. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Ätzkali in 50 ccm abs. Alkohol in kleinen Portionen 1 g des Chlorids des Dioxykörpers. Das dunkelrote Salz geht dann schnell in Lösung, wobei die Farbe verschwindet. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad dampft man die fast farblose, alkalisch reagierende Flüssigkeit zur Trockne ein, wäscht den Rückstand mit Wasser, filtriert ihn ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn mehrfach aus Alkohol um. Man erhält wiederum farblose Nadelchen, die bei 158° schmelzen und mit dem nach dem ersteren Verfahren dargestellten Äther keine Schmelzpunktdepression geben.

Bei der Oxydation des Äthyläthers mit Chromsäure in wenig Eisessig (1,5 g Subst., 0,5 g Chromsäure) entsteht glatt Tetramethyl-hämatoxylylon.

3,975 mg Subst. (lufttr.): 9,555 mg CO<sub>2</sub>, 2,325 mg H<sub>2</sub>O. — 4,045 mg Subst. (1 Tag i. V. über CaCl<sub>2</sub> getr.): 9,740 mg CO<sub>2</sub>, 2,330 mg H<sub>2</sub>O. —



5,342 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 12,810 mg CO<sub>2</sub>,  
3,020 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 65,67	H 6,51
	Gef. „ 65,56, 65,67, 65,45	„ 6,54, 6,45, 6,51

0,0192 g Subst., gelöst in 0,3529 g Campher gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 5,60°.

Ber. M = 402	Gef. M = 388
--------------	--------------

Gibt man zu einer gesättigten, alkoholischen Lösung des Äthyläthers 70%-ige wäßrige Überchlorsäure, so krystallisiert fast augenblicklich das Perchlorat des Dioxykörpers in den charakteristischen, rotvioletten, langen Nadeln aus.

9,537 mg Subst. (getr. über Natronkalk i. V.): 3,011 mg AgCl.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ber. Cl 7,76	Gef. Cl 7,81
---	--------------	--------------

Wird der Äthyläther mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> in der gleichen Weise, wie es beim Dioxykörper geschehen ist, reduziert und dann das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet, so erhält man Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (Tetramethoxy-chromindan). Die Verbindung krystallisiert nach dem Umlösen aus wenig heißem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 151—152°, die sich in konz. Schwefelsäure schwach gelb mit fast farblosem Ablauf lösen.

Der dem  $\mu'$ -Äthyläther entsprechende  $\mu'$ -Methyläther gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> ebenfalls den Desoxykörper.

Es werden also Hydroxylgruppe wie auch Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt.

c) *Tetramethyl-iso-hämatoxylin und seine Abwandlungen*

1.  $\alpha$ -Tetramethyl-iso-hämatoxylin, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>

Diese Verbindung, deren Darstellung auf S. 220 angegeben ist, krystallisiert in farblosen, ineinander verfilzten Nadelchen vom Schmp. 196°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablaufrfarbe lösen. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V.

4,661 mg Subst.: 11,425 mg CO<sub>2</sub>, 2,590 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 67,01	H 6,19	Gef. C 66,87	H 6,21
--	--------------	--------	--------------	--------

Bei einer Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff (verbessertes Verfahren von Schmitz-Dumont und Hamann) wurden bei Anwendung von 0,187 g Subst., gelöst in 5,2 g Pyridin und 16,8 g Xylol, 0,30% aktiver Wasserstoff gefunden. Für 1 aktives H berechnet sich ein Wert von 0,28%.

Perchlorat. Löst man den  $\alpha$ -Isokörper in 70%-iger wäßriger Überchlorsäure und läßt die tiefrote Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich dunkelrote, lange Nadeln des Perchlorats der Reihe aus. Sie sind sehr beständig gegen Wasser. Wäßriges Ammoniak hydrolysiert sofort. Das Salz wurde nicht analysiert.

Acetylierungsversuche. Es gelang nicht, den  $\alpha$ -Isokörper mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Thioessigsäure zu acetylieren.

Oxydation. Man versetzt eine Lösung von 0,5 g des  $\alpha$ -Isokörpers in 5 ccm Eisessig tropfenweise unter Eiskühlung mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,25 g Chromsäure. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, läßt etwa 12 Stunden stehen und krystallisiert den abgeschiedenen, krystallinen Niederschlag aus wenig Alkohol um. Das reine Oxydationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 172°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und braunstichig-rottem Ablauf lösen. Das Gemisch des Oxydationsproduktes mit Tetramethyl-hämatoxylin zeigt eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Die Verbindung ist in kaltem wie in heißem wäßrigen Alkali unlöslich. Sie ließ sich nicht in ein Oxim bzw. Semicarbazon überführen.

4,742, 4,618 mg Subst.: 11,240, 10,865 mg CO<sub>2</sub>, 2,370, 2,210 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 64,51	H 5,41
	Gef. „ 64,64, 64,17	„ 5,59, 5,35

## 2. $\beta$ -Tetramethyl-iso-hämatoxylin, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>

Man gibt zu einer Lösung von 0,3 g des  $\alpha$ -Isokörpers in wenig wasserfreiem Benzol etwa 0,9 g Phosphorpentoxyd und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Dann gießt man die Lösung vom Rückstand ab und zieht diesen mehrmals mit wenig heißem Benzol aus. Die vereinigten benzolischen Lösungen hinterlassen beim Ein-

dampfen ein fast farbloses Öl, das mit wenig Methylalkohol aufgenommen wird. Aus der methylalkoholischen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle ab, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den maximalen Schmp.  $163^{\circ}$  zeigen. Es liegt hier die  $\beta$ -Form des Isokörpers vor, deren Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ebenfalls blutrot ist. Zur Analyse trocknen bei  $80^{\circ}$  i. V.

5,108 mg Subst.: 12,510 mg  $\text{CO}_2$ , 2,750 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,89 H 6,03

Oxydation. Bei der Oxydation des  $\beta$ -Isokörpers mit Chromsäure entsteht die gleiche Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , die auch aus dem  $\alpha$ -Körper erhalten wurde.

Acetylierung. Man erhitzt 0,05 g  $\beta$ -Isokörper mit wenig Essigsäureanhydrid und einem Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang zum Sieden, dampft das Reaktionsgemisch mehrfach mit Methylalkohol ab, nimmt den trocknen Rückstand mit wasserfreiem Aceton auf, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Nadeln vom Schmp.  $144^{\circ}$ , die zur Analyse i. V. getrocknet werden.

4,987 mg Subst.: 12,040 mg  $\text{CO}_2$ , 2,750 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$  Ber. C 65,96 H 6,04 Gef. C 65,86 H 6,17

Es liegt also ein Monoacetylderivat des  $\beta$ -Oxykörpers vor. Mit alkoholischer Kalilauge läßt es sich durch kurzes Aufkochen glatt zum freien  $\beta$ -Isokörper vom Schmp.  $163^{\circ}$  verseifen.

#### d) Tetramethyl-*allo*-hämatoxylin und seine Abwandlungen

##### 1. $\beta$ -Tetramethyl-*allo*-hämatoxylin, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$

Über die Darstellung des Allokörpers, und zwar der niedriger schmelzenden  $\beta$ -Form, vgl. S. 220. Aus wenig abs. Alkohol umkrystallisiert: Farblose, große Krystalle vom Schmp.  $150^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure blutrot mit gleicher Ablauffarbe lösen. Durch alkoholische Natronlauge wird die Verbindung weder in der Kälte noch in der Wärme verändert. Zur Analyse trocknen i. V. bei  $80^{\circ}$ .

4,978 mg Subst.: 12,175 mg  $\text{CO}_2$ , 2,740 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,71 H 6,16

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerevitinoff wurden bei Anwendung von 0,1142 g Subst., gelöst in 5,4 g Pyridin und 10,95 g Xylol 0,08% aktiver H gefunden. Für 1 aktives H-Atom berechnen sich 0,28% H. Ein Kontrollversuch ergab das gleiche Resultat.

Es gelang weder die Acetylierung noch die Oximierung des  $\beta$ -Allokörpers.

## 2. $\alpha$ -Tetramethyl-*allo*-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$

Man gibt zu einer Lösung von 1 g  $\beta$ -Allokörper in 10 ccm wasserfreiem Benzol die 3-fache Gewichtsmenge Phosphor-pentoxyd und erwärmt das Reaktionsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbad. Dann gießt man die noch heiße Flüssigkeit ab, zieht den Rückstand mehrfach mit wenig heißem Benzol aus und dampft die vereinigten Benzolfiltrate auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Ausbeute 1 g. Das Reaktionsprodukt, welches i. V. über Paraffin gut getrocknet werden muß, kristallisiert aus Anisol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°, die mit dem  $\beta$ -Allokörper eine starke Depression geben und sich wie dieser mit blutroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Zur Analyse trocknen i. V. bei 80°.

5,088 mg Subst.: 12,500 mg  $CO_2$ , 2,810 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{22}O_6$  Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 67,00 H 6,17

Auch der  $\alpha$ -Allokörper läßt sich nicht acetylieren. Alle Versuche, ihn durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkali wieder rückwärts in die  $\beta$ -Form umzuwandeln, waren vergeblich.

Mit Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton und Pyridin bildet der  $\alpha$ -Allokörper charakteristische Molekülverbindungen. Sie kristallisieren alle in farblosen Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei etwa 125—135° liegt. Analysiert wurde die Verbindung mit Alkohol. Sie kristallisiert aus heißem Alkohol beim Erkalten in farblosen Nadelchen, die sich bei 125—132° unter Aufschäumen zersetzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen.

0,1207 g Subst. verloren bei 80° und 12 mm Druck 0,0072 g an Gewicht. — 4,684 mg Subst.: 11,249 mg  $CO_2$ , 2,700 mg  $H_2O$ .

$2C_{20}H_{22}O_6 \cdot C_2H_5OH$  Ber. C 66,14 H 6,61  $C_2H_5OH$  6,04  
Gef. „ 65,98 „ 6,49 „ 5,96

e) *Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin*  
 (3,4,9,10-Tetramethoxy-chromindan)

Über diese Verbindung, die in geringer Menge bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylohs mit amalgiertem Zink und Salzsäure entsteht, ist das Notwendige schon auf S. 221 gesagt worden.

f) *Pinakonkörper*,  $C_{40}H_{42}O_{14}$

Über die Darstellung dieser Verbindung vgl. S. 220 u. 222. Aus viel heißem Eisessig krystallisiert dieses Reduktionsprodukt in feinen, farblosen Blättchen, die bei 287°, unter vorhergehender Braunfärbung, unter weitgehender Zersetzung schmelzen<sup>1)</sup>. Es löst sich in konz. Schwefelsäure primär mit tannengrüner Farbe, die aber bald in ein schmutziges Gelb übergeht. Zur Analyse trocknen i. V. bei 80°.

4,809 mg Subst.: 11,320 mg CO<sub>2</sub>, 2,455 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{40}H_{42}O_{14}$  Ber. C 64,34 H 5,67 Gef. 64,20 H 5,71

0,0098 g Subst., gelöst in 0,3361 g Campher, gaben eine Schmelzpunktserniedrigung von  $\Delta t = 1,7^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 746 Gef. 807

Acetylierung. Eine Lösung von 1 g Pinakonkörper in 10 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zugabe eines Überschusses an wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und das Acetylierungsprodukt mit Benzol ausgezogen. Beim Abdampfen des Benzols hinterbleibt eine fast farblose, zum Teil krystalline Masse, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 291°, die sich im Gegensatz zum Ausgangsprodukt leicht in heißem Eisessig lösen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure primär tannengrün.

4,623 mg Subst.: 10,130 mg CO<sub>2</sub>, 2,220 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{40}H_{40}O_{12}(OCOCH_3)_2$  Ber. C 63,59 N 5,57 Gef. C 63,34 N 5,71

Oxydation. Bei der Oxydation des Pinakonkörpers mit Chromsäure (1 g Pinakonkörper, gelöst in Eisessig, 0,6 g Chromsäure, gelöst in wenig Wasser) wird Tetramethyl-hämatoxylon erhalten.

<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mitteilung Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1926 (1928) ist der Zersetzungspunkt zu 283° angegeben.

g) *Trimethyl- $\mu'$ -oxy-brasilin (3,9,10-Trimethoxy- $\mu,\mu'$ -dioxychromindan) und seine Abwandlungen*1. Trimethyl- $\mu'$ -oxy-brasilin

Die Darstellung dieser bei 167—167,5° schmelzenden Verbindung, die sich durch eine tiefrote Halochromie auszeichnet, ist auf S. 223 angegeben worden. Zur Analyse trocknen bei 80° i. V. (kein Gewichtsverlust).

5,056 mg Subst.: 12,300 mg CO<sub>2</sub>, 2,73 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 66,25 H 5,86 Gef. C 66,35 H 6,04

Es gelang nicht, den Oxykörper mit Aceton bei Gegenwart von HCl zu kondensieren, während sich die gleiche Reaktion in der Hämatoxylinreihe glatt durchführen läßt.

Es konnte auch kein Acetylderivat des Oxykörpers dargestellt werden.

## Oxydation

Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Oxykörper in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise unter Eiskühlung eine wäßrige Lösung von 0,1 g Chromsäure. Dann läßt man mehrere Stunden stehen und verdünnt mit Wasser. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit Trimethyl-brasilin erwies.

## Reduktion

Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub>. Man gibt zu einer Lösung von 2 g Oxykörper in 50 ccm Eisessig 0,2—0,3 g Pd/BaSO<sub>4</sub>-Katalysator und schüttelt in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff gut durch. Sobald etwa 145 ccm Wasserstoff aufgenommen sind, unterbricht man die Reaktion, filtriert und fällt aus dem Filtrat das Reduktionsprodukt unter Zusatz von Wasser und fester Soda aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Lange, dünne Nadelchen, die bei 170—171° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure eine gelb-orange Halochromie geben. Nach Aussehen, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie ist das Reduktionsprodukt identisch mit dem Trimethyl-anhydro-brasilin (Trimethoxy-chrominden) vom Schmp. 170—171°.

Der Versuch, den Oxykörper mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> in abs. Methyl- oder Äthylalkohol zu

reduzieren, verlief negativ; es wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

Reduktion mit Natriumhyposulfit. Man versetzt eine alkoholische Lösung von 2 g Oxykörper mit einer konz. wäßrigen Lösung von 4 g Natriumhyposulfit und einigen Tropfen konz. Salzsäure, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad und verdünnt mit Wasser. Es fällt ein fast farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne, lange Nadeln, die nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie wiederum identisch mit dem Trimethyl-anhydro-brasilin sind.

### 2. Perchlorat des Oxykörpers, $[C_{19}H_{19}O_5]ClO_4$

Man versetzt eine Lösung von 0,15 g Oxykörper in Alkohol mit einigen Tropfen 20%iger wäßriger Überchlorsäure. Es bildet sich eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der im Vakuumexsiccator über Natronkalk bald rote Nadelchen auskrystallisieren, die einige Tage lang über Natronkalk getrocknet werden.

14,283 mg Subst.: 4,990 mg AgCl.

$[C_{19}H_{19}O_5]ClO_4$  Ber. Cl 8,31 Gef. Cl 8,64

Wird zur alkoholischen Lösung des Perchlorats wäßriges Ammoniak gegeben, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, nach Schmelzpunkt, Krystallform und Halochromie identisch mit dem freien Oxykörper ist.

### 3. Chlorid des Oxykörpers, $[C_{19}H_{19}O_5]Cl, 2H_2O$

Gibt man zu einer Lösung von 0,2 g Oxykörper in Alkohol 2—3 Tropfen konz. Salzsäure, so erstarrt das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei schöner, roter Nadelchen. Sie werden über Natronkalk im Vakuumexsiccator getrocknet.

12,999 mg Subst.: 4,705 mg AgCl.

$[C_{19}H_{19}O_5]Cl, 2H_2O$  Ber. Cl 8,90 Gef. Cl 8,95

Erhitzt man das Salz im Vakuum auf die Temperatur des siedenden Äthers, so wird 1 Mol. Wasser abgegeben, und es hinterbleibt das Monohydrat des Chlorids, das ebenfalls rot gefärbt ist.

0,0985 g Dihydrat nahmen beim Erhitzen um 0,0050 g an Gewicht ab.

Für Abgabe von 1 Mol. Ber. H<sub>2</sub>O 4,52 Gef. H<sub>2</sub>O 5,07.

5,091 mg Monohydrat: 11,115 mg CO<sub>2</sub>, 2,55 mg H<sub>2</sub>O. — 9,541 mg Monohydrat, 3,660 mg AgCl.

[C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> ]Cl, H <sub>2</sub> O	Ber. C 59,92	H 5,56	Cl 9,32
	Gef. „ 59,55	„ 5,60	„ 9,49

Es gelang nicht, das letzte Molekül Wasser aus dem Chlorid durch Erhitzen zu entfernen. Wird das Salz auf die Temperatur des siedenden Benzols im Vakuum erwärmt, so erfolgt bereits weitgehende Veränderung. Da vermutet wurde, daß bei höheren Temperaturen neben der H<sub>2</sub>O-Abgabe Abspaltung von CH<sub>3</sub>Cl erfolgt, so wurde ein quantitativer Versuch bei der Temperatur des siedenden Xylois im Vakuum durchgeführt.

0,0202 g Dihydrat erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0048 g = 23,76 ‰, wobei sich die Subst. schwarz färbte. Für die Abgabe von 2 H<sub>2</sub>O + 1 CH<sub>3</sub>Cl, also für die Bildung von C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> berechnet sich ein Verlust von 21,71 ‰.

Die Analyse der schwarzen Substanz ergab folgende Werte (Die Doppelanalysen rühren von verschiedenen Substanzproben her):

#### Substanzprobe a.

4,855 mg Subst.: 12,550 mg CO<sub>2</sub>, 2,200 mg H<sub>2</sub>O. — 10,982 mg Subst.: 0,435 mg AgCl. — 3,027 mg Subst.: 5,350 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

#### Substanzprobe b.

4,600 mg Subst.: 11,875 mg CO<sub>2</sub>, 1,990 mg H<sub>2</sub>O. — 6,374 mg Subst.: 0,140 mg AgCl. — 3,301 mg Subst.: 5,910 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).



Ber. C 69,23	H 5,13	Cl 0,00	OCH <sub>3</sub> 19,87
Gef. „ 70,50, 70,41	„ 5,07, 4,84	„ 0,98, 0,54	„ 23,35, 23,65

Demnach ist also die Reaktion im wesentlichen im gewünschten Sinn verlaufen; es hat Abspaltung von H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>Cl stattgefunden, so daß eine chinoide Substanz entstanden sein muß. Alle Versuche aber, diese Substanz durch Umkristallisieren oder durch Umfällen zu reinigen, scheiterten. Es wurden stets wieder schwarze, amorphe Produkte mit schönem, glänzendem Bruch erhalten. In Alkohol löst sich die schwarze Verbindung mit braun-gelber Farbe; in Petroläther, Ligroin und Wasser ist sie unlöslich.



4. Bromid des Oxykörpers  $[C_{19}H_{19}O_5]Br, \frac{1}{2}H_2O$ 

Man gibt zu einer möglichst konz. alkoholischen Lösung von 0,3 g Oxykörper einige Tropfen einer reinen 50%igen Bromwasserstoffsäure. Nach einigem Stehen krystallisiert aus der roten Lösung das Bromid in kleinen, roten Nadelchen aus. Nach dem Trocknen des Salzes im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Äthers liegt ein Hemihydrat vor.

4,545 mg Subst.: 9,105 mg  $CO_2$ , 2,080 mg  $H_2O$ . — 7,821 mg Subst.: 3,520 mg AgBr

$[C_{19}H_{19}O_5]Br, \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 54,80	H 4,85	Br 19,21
	Gef. „ 54,64	„ 5,12	„ 19,15

5. Sulfat des Oxykörpers  $[C_{19}H_{19}O_5]SO_4H$ 

Man fügt zu einer konz. Lösung von 0,2 g Oxykörper in Alkohol 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus der roten Lösung krystallisiert das Sulfat bald in roten Nadelchen aus; schließlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem roten Kristallbrei. Trocknen des Salzes über Natronkalk.

14,948 mg Subst.: 8,060 mg  $BaSO_4$ .

$[C_{19}H_{19}O_5]SO_4H$	Ber. S 7,56	Gef. S 7,71
--------------------------	-------------	-------------

6.  $\mu$ -Methyläther des Trimethyl- $\mu'$ -oxy-brasilins  
(3,9,10, $\mu$ -Tetramethoxy- $\mu'$ -oxy-chromindan)

Man erhitzt 2 g Trimethyl- $\mu'$ -oxy-brasilin in einem kleinen Kölbchen so lange auf dem Wasserbad mit 5—6 Pastillen von festem Kaliumhydroxyd (Gewicht je 0,1 g) und 0,5 ccm Alkohol, bis sich eine glasige Masse gebildet hat. Dauer etwa 1—2 Stunden. Dann fügt man im Verlauf mehrerer Stunden auf dem Wasserbad nach und nach einen großen Überschuß an Methyljodid und soviel Kalilauge hinzu, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Nach beendigter Reaktion verdünnt man mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Man trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein gelbliches, bei Eiskühlung glasig erstarrendes Öl, welches durch nochmaliges Aufnehmen in Äther, Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Äthers gereinigt wird. Die glasige Substanz, die sich nicht krystallisieren ließ, hat einen Erweichungspunkt

von 54—60°. Ebenso wie der freie Oxykörper löst sich auch sein Methyläther in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die allmählich unter Auftreten von grüner Fluorescenz in Gelb übergeht. Die Pyryliumsalzbildung tritt hier aber etwas langsamer als beim Grundkörper ein.

4,743 mg Subst.: 11,645 mg CO<sub>2</sub>, 2,720 mg H<sub>2</sub>O. — 3,411 mg Subst.: 9,170 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 67,04	H 6,15	OCH <sub>3</sub> 34,64
	Gef. „ 66,96	„ 6,42	„ 35,52

Für ein glasiges Produkt stimmt die Analyse befriedigend.

Reduktion. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Methyläther in Alkohol eine konz. wäßrige Lösung von 2 g Natriumhyposulfit, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt noch 2 bis 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Nach etwa 1½ Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen, verd. mit Wasser und macht schwach ammoniakalisch. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne, schwach gelbliche Nadelchen, die in jeder Beziehung identisch mit dem Trimethyl-anhydro-brasilin sind.

### 7. Perchlorat des Methyläthers

Man erhält das Salz durch Zusatz von 70%iger wäßriger Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung des Methyläthers. Schöne, rote Nadelchen, die mit Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet werden.

10,659 mg Subst.: 3,540 mg AgCl.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Ber. Cl 8,05	Gef. Cl 8,22
---	--------------	--------------

### 8. Chlorid des Methyläthers

Man versetzt eine sehr konz. alkoholische Lösung des Methyläthers mit einigen Tropfen konz. Salzsäure. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der intensiv rotgefärbten Flüssigkeit das gesuchte Chlorid in roten, nadeligen Krystallen aus. Zur Analyse trocknen über Natronkalk.

4,915 mg Subst.: 10,030 mg CO<sub>2</sub>, 2,72 mg H<sub>2</sub>O. — 12,058 mg Subst.: 3,780 mg AgCl.

[C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> ]Cl, 3 H <sub>2</sub> O	Ber. C 55,75	H 6,32	Cl 8,24
	Gef. „ 55,66	„ 6,19	„ 7,74

## 9. Bromid des Methyläthers

Man versetzt die alkoholische Lösung des Methyläthers mit 50%-iger wäßriger Bromwasserstoffsäure. Es scheidet sich dann das Bromid in schönen, roten Krystallen aus, die bei gewöhl. Temperatur über Natronkalk getrocknet werden. Es liegt ein saures Salz der Formel  $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5]\text{Br}, \frac{1}{2}\text{HBr}, 2\text{H}_2\text{O}$  vor.

4,713 mg Subst.: 8,370 mg  $\text{CO}_2$ , 2,150 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 8,076 mg Subst.: 4,505 mg AgBr.

Ber. C	48,24	H	5,17	Br	24,09
Gef. „	48,44	„	5,10	„	23,74

Im Vakuum, bei der Temperatur des siedenden Äthers, gibt das saure Bromid den überschüssigen Bromwasserstoff ab und geht in das normale Salz über.

8,535 mg Subst.: 3,455 mg AgBr.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5]\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Br	17,49	Gef. Br	17,23
--	---------	-------	---------	-------