

# Über Haematoxylin und Brasilin

(III. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1896.)

Vor einigen Jahren habe ich das Studium des Brasilins und Haematoxylins<sup>1</sup> begonnen und konnte nachweisen, dass beim Alkyliren dieser Verbindungen dieselben Verhältnisse sich constatiren lassen, wie sie andere Forscher und ich bei den Xanthonderivaten beobachten konnten. Brasilin mit vier Hydroxylgruppen liefert ein Trialkylderivat, welches, in Kaliumhydroxyd unlöslich, sich leicht acetyliren und nur sehr schwierig alkyliren lässt. Beim Haematoxylin, welches fünf Hydroxylgruppen besitzt, erhält man ein Tetraalkylderivat, welches ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Trialkylbrasilin. Ich habe aus diesen Thatsachen den Schluss gezogen, dass »man in Zukunft, mit voller Berücksichtigung aller etwa auftretenden Verschiedenheiten, doch den Umstand beim Studium des Haematoxylins und Brasilins stets im Auge wird behalten müssen, dass man es hier wahrscheinlich mit Körpern zu thun hat, die dem Xanthon und Fluoran ähnlich constituirt sind«.

Seitdem hat sich die Sachlage in vielfacher Beziehung geändert, so dass die damals mit einer gewissen Reserve betonte Analogie sich jetzt als sehr unsicher erweist.

Es sind fürs erste Thatsachen bekannt worden, die es wahrscheinlich machen, dass die merkwürdige Gesetzmässigkeit

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XIV, S. 76, XV, S. 139.

keit bei der Alkylierung ein viel grösseres Gebiet von Verbindungen beherrscht, als man es bisher anzunehmen berechtigt war.<sup>1</sup>

Weiterhin konnte ich constatiren, dass die Erscheinungen, die beim Alkylieren auftreten, zwar äusserlich in beiden Fällen ähnlich sind, dass sie aber, was die inneren Ursachen betrifft, sich von einander, wie weiter unten gezeigt werden soll, wesentlich unterscheiden.

Schliesslich habe ich beim Haematoxylin und Brasilin mich überzeugen können, dass die beiden Körperclassen (Xanthon- und Haematoxylingruppe) sich in Allem und Jedem von einander unterscheiden, so dass es, von dem früher Gesagten ganz abgesehen, voreilig wäre, den Vorgang bei der Alkylierung als Anlass zu nehmen, um in beiden Fällen nach einer ähnlichen Constitution zu suchen.

Das Studium des Haematoxylins und Brasilins ist schon von sehr vielen Forschern in Angriff genommen worden, ohne dass die Erkenntniss der näheren Zusammensetzung derselben wesentlich gefördert worden wäre. Trotz des vielen vorliegenden Materiales kann man, von der ziemlich gut fundirten Formel abgesehen, sich nur über die Anzahl der in den Verbindungen vorhandenen Hydroxylgruppen aussprechen. Haematoxylin,  $C_{16}H_{14}O_6$ , enthält fünf Hydroxyle; Brasilin,  $C_{16}H_{14}O_5$ , deren vier. Über die Natur des sechsten, respective fünften Sauerstoffatoms lassen sich nur Vermuthungen aussprechen, die aber noch jeder sicheren Grundlage entbehren.

Eine weitere, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit constatirte Thatsache ist die, dass im Haematoxylin und Brasilin zwei Benzolkerne präformirt sind. Eine andere ungezwungene Deutung lässt die von R. Meyer<sup>2</sup> und von Schulz und Erdmann<sup>3</sup> gemachte Beobachtung, dass man bei der trockenen Destillation des Haematoxylins Pyrogallol und Resorcin erhält, nicht zu, namentlich wenn man berücksichtigt, dass das Brasilin bei derselben Reaction nur Resorcin liefert.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 27, 2119. Siehe auch: Jahrbuch der Chemie von R. Meyer, IV. Jahrg., S. 215.

<sup>2</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft., XII, 1393.

<sup>3</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 216, S. 234.

Diesen beiden für die Aufklärung der Constitution verwerthbaren Thatsachen kann sich jetzt als dritte die Beobachtung anreihen, dass im Brasilin, respective Haematoxylin sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome irgendwie ändern, bis auf eine Reaction, auf die ich noch zu sprechen kommen werde. Tetramethylmonoacetylhaematoxylin liefert Tetramethylmonoacetyldehydrohaematoxylin und ebenso liefert das Acetylmethylbrasilin ein entsprechendes Dehydroderivat. Stellt man aus dieser Substanz durch Verseifung das Tetramethyldehydrohaematoxylin dar, so zeigt es sich, dass sich der Körper in einem nicht unwesentlichen Punkte vom Tetramethylhaematoxylin unterscheidet. Während letzteres, wie bekannt, in Kaliumhydroxyd unlöslich ist und sich auch nur sehr schwer weiter alkyliren lässt, ist diese Eigenschaft beim Dehydroderivat nicht mehr zu constatiren.

Die fünfte Hydroxylgruppe functionirt hier ausgesprochen phenolisch. Der Körper ist in Kali löslich und lässt sich mit der grössten Leichtigkeit weiter alkyliren. Die Function der Hydroxylgruppe muss also hier nicht wie in der Xanthonreihe nur von der Stellung<sup>1</sup> derselben abhängen; es scheint vielmehr, dass das Verhalten sich dadurch ändert, dass der hydrirte in

---

<sup>1</sup> Wenn ich hier von der Stellung spreche, so soll damit nicht documentirt werden, dass ich meine Art, die Verhältnisse bei den Xanthonderivaten durch Umlagerung zu erklären, aufgegeben habe. Auf die Sache selbst kann ich hier nicht eingehen und muss ich diesbezüglich auf das seinerzeit Gesagte (Monatshefte, XII, S. 168) hier verweisen. Ich möchte nur bemerken, dass meine Erklärung mir noch jetzt viel plausibler erscheint, als die Function der Hydroxylgruppe nur von der Stellung ohne jede Umlagerung abhängig zu machen. Allerdings habe ich für diese Umlagerung keinen directen Beweis zu erbringen vermocht, aber andererseits liegt gar nichts vor, was dagegen sprechen würde. Experimentelle Thatsachen liegen also weder für noch gegen diese hypothetische Erklärung vor, und es ist also vorläufig nur eine Frage des persönlichen Bedürfnisses, ob man sich als Grund dieser merkwürdigen Erscheinung nur die Stellung der Hydroxylgruppe anzunehmen begnügt oder aber die Stellung und die subsequente Umlagerung dazu heranzieht. Wie man sich aber auch die Sache erklären mag, so bleibt doch der hervorgehobene sehr wichtige Unterschied zwischen den Xanthonderivaten und dem Haematoxylin und Brasilin bestehen.

einen nicht hydrirten Kern und demzufolge die alkoholische Hydroxylgruppe in eine phenolische übergeht.

Ich will von den vielen Beispielen bei den aromatischen Hydroderivaten, wie Quercit, Inosit u. s. w., absehen und nur den Fall erwähnen, der mit dem hier beschriebenen am ehesten verglichen werden könnte. Es sind dies die Beobachtungen Bamberger's bei den Tetrahydronaphtolen. Das aromatisch hydrirte Derivat ist ein Phenol, löst sich in Kalilauge, während das aliphatisch hydrirte sich wie ein Alkohol verhält und demgemäss in Kaliumhydroxyd unlöslich ist.

Es soll dies aber vorläufig nur ein Beispiel sein und namentlich soll damit durchaus nichts über die Art der Condensation der beiden aromatischen Kerne ausgesagt werden. Das experimentelle Material liegt überhaupt noch nicht derart klar vor, dass man ganz bestimmte Ansichten äussern könnte. Wollte man schon jetzt zwei Benzolkerne im Haematoxylin annehmen, von denen der eine tetrahydrirt wäre, so müsste man consequenterweise in dem hydrirten Kerne nur eine Hydroxylgruppe voraussetzen, und da müsste dann sofort die Frage ventilirt werden, wie man sich das Auftreten des Resorcins neben Pyrogallol bei der trockenen Destillation erklären soll. Es lassen sich wohl Erklärungen finden, die beiden Beobachtungen gerecht werden, allein die Frage ist noch nicht spruchreif und es ist daher besser, die Discussion darüber auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben.

#### **Oxydation des Acetylmethylhaematoxylin.**

Acetylmethylhaematoxylin wird in Eisessig gelöst und mit der Hälfte seines Gewichtes an Chromsäure, in Eisessig gelöst, versetzt. Die Lösung nimmt bei Zusatz der ersten Tropfen Chromsäure eine violette Färbung an, geht dann beim weiteren Hinzufügen und Erwärmen am Wasserbad in ein schmutziges Gelbbraun über und wird schliesslich nach einer Stunde rein grün. Dabei entwickelt sich fast gar keine Kohlensäure. Lässt man die Lösung erkalten und verdünnt sie mit viel Wasser, so scheidet sich anscheinend die unzersetzte Substanz in Form weisser bis grauer Nadeln ab. Das sich ausscheidende Acetyl-derivat unterscheidet sich aber vom Acetylmethylhaematoxylin

dadurch, dass es, mit Kaliumhydroxyd verseift, sich in Alkali vollkommen löst. Das Verseifungsproduct wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlensäure ausgefällt, in Äther aufgenommen und der Äther abdestillirt. Es hinterbleibt ein Rückstand, der sich in zwei Theile trennen liess. Wenn man ihn nämlich mit Alkohol anrührt, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der in Alkohol nicht leicht löslich ist, während die Laugen einen Körper enthalten, der bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Der in Alkohol schwer lösliche Körper konnte nicht absolut rein erhalten werden, weil er sich an der Luft immer wieder verändert. Trotzdem wurde derselbe, nachdem er den constanten Schmelzpunkt  $202\text{--}206^\circ$  erlangt hatte, analysirt. Die Zahlen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch geben sie uns im Verein mit den weiter unten analysirten absolut reinen Derivaten dieses Körpers ein klares Bild über die Zusammensetzung der Substanz.

Die Analyse ergab folgende Daten:

- I.  $0\cdot2200\text{ g}$  bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben  $0\cdot5403\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1053\text{ g}$  Wasser.
- II.  $0\cdot2834\text{ g}$  bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben  $0\cdot6992\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1333\text{ g}$  Wasser.
- III.  $0\cdot4065\text{ g}$  bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben  $1\cdot0257\text{ g}$  Jodsilber nach Zeisel.
- IV.  $0\cdot3472\text{ g}$  bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben  $0\cdot9023\text{ g}$  Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C . . . . .	66·99	67·29	—	—
H . . . . .	5·32	5·22	—	—
CH <sub>3</sub> O . . . . .	—	—	33·78	34·29

Wie weiter unten aus der Zusammenstellung ersichtlich sein wird, entsprechen diese Zahlen am besten der Zusammensetzung eines

Tetramethyldehydrohaematoxylin

von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{O}(\text{OCH}_3)_4(\text{OH})$ .

Dieser Körper löst sich in wässrigen Alkalien und lässt sich leicht mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl weiter zu

Pentamethyldehydrohaematoxylin

methyliren.

Dieses Derivat ist nicht mehr zersetzlich und lässt sich in Folge dessen vollkommen rein darstellen. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form schöner, weisser Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 160—163° aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

- I. 0·2545 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6353 *g* Kohlensäure und 0·1240 *g* Wasser.
- II. 0·2883 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7218 *g* Kohlensäure und 0·1416 *g* Wasser.
- III. 0·3205 *g* Substanz gaben 1·0102 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C . . . . .	68·09	68·28	—
H . . . . .	5·42	5·45	—
CH <sub>3</sub> O . . . . .	—	—	41·57

Im analysenreinen Zustande zeigte die Substanz in alkoholischer Lösung eine deutliche, grünllichblaue Fluorescenz. Ich halte es jedoch nicht für unmöglich, dass die Fluorescenz von einer minimalen Verunreinigung herrührt, weil die Laugen sehr stark fluoresciren.

Der oben angegebene Schmelzpunkt 160—163° stimmt nahezu überein mit dem des Pentamethylhaematoxylin. Derlei Übereinstimmungen dürfen hier nicht Wunder nehmen. Ich erinnere daran, dass beispielsweise das Trimethylbrasilin, das Tetramethylbrasilin und das Tetramethylhaematoxylin fast bei derselben Temperatur schmelzen.

Das Pentamethyldehydrohaematoxylin addirt, wie ich mich überzeugen konnte, in Eisessig gelöst, kein Brom. Schon bei einer Gewichtszunahme von 14·2% Brom war Rauchen wahrnehmbar und in der mit Wasser versetzten Lösung war eine deutliche Reaction auf Bromwasserstoff zu constatiren.

Einer Addition von zwei Atomen Brom würden  $43.5\%$  entsprechen.

Das Dehydrotetramethylhaematoxylin wurde in gewöhnlicher Weise, mit Anhydrid und Natriumacetat, in das

#### Tetramethoxylmonoacetyldehydrohaematoxylin

übergeführt. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser, schöner Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt  $190-192^\circ$  besitzen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende analytische Daten:

- I. 0.2575 g bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gaben 0.6276 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser
- II. 0.4200 g bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben 0.9794 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C .. . . . .	66.46	—
H .. . . . .	5.00	—
CH <sub>3</sub> O .. . . .	—	30.85

Auch hier zeigte die Substanz im reinsten Zustande in Lösung noch immer eine deutliche blaue Fluorescenz.

Inwieweit die gefundenen Zahlen für die oben erwähnte Zusammensetzung beweisen, möge folgende Tabelle zeigen.

#### Pentamethyldehydrohaematoxylin.

	Gefunden	Berechnet		
		C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> O(OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> O(OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O(OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
C .. . . . .	68.19	68.47	68.10	67.74
H .. . . . .	<b>5.41</b>	<b>5.43</b>	<b>5.91</b>	<b>6.45</b>
CH <sub>3</sub> O .. . . .	41.57	42.12	41.88	41.66

## Tetramethylmonoacetyldehydrohaematoxylin.

Gefunden	Berechnet		
	$C_{16}H_5O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$	$C_{17}H_9O(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$
... 66·46	66·67	66·33	66·00
... 5·00	5·00	5·52	6·00
O .. 30·85	31·31	31·15	31·00

## Tetramethyldehydrohaematoxylin.

Gefunden	Berechnet		
	$C_{16}H_5O(OCH_3)_4OH$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4OH$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_4OH$
... .. 67·14	67·79	67·42	67·06
..... 5·27	5·08	5·61	6·14
3O. .... 34·03	35·03	34·83	34·63

Aus dieser Zusammenstellung kann man, wie ich glaube, ganz deutlich ersehen, dass wohl sicher hier Verbindungen vorliegen, welche um vier Wasserstoffatome weniger enthalten, als die entsprechenden Haematoxylinerivate. Um aber das Beweismaterial übersichtlicher zu gestalten, will ich vorläufig die Nebenproducte beim Haematoxylin übergehen und mich sofort dem Dehydrobrasilin zuwenden.

## Oxydation des Acetylmethylbrasilins.

Diese Oxydation geht genau so vor sich, wie beim entsprechenden Haematoxylinerivat, nur mit dem Unterschiede, dass die Färbung beim Beginne nicht violett, sondern roth ist. Ueberhaupt entsprechen diese Färbungen ganz denjenigen der Auflösung des Haematoxylin und Brasilins in Alkalien.

Die Reinigung und Darstellung der Dehydroverbindungen geschieht beim Brasilin genau so wie beim Haematoxylin. Auch hier sind die Producte in Kali löslich und lassen sich in einen krystallisirenden und syrupösen Theil trennen.

Das krystallisirte Trimethyldehydrobrasilin war noch zersetzlicher als das entsprechende Haematoxylinerivat und habe ich auf die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung in Folge dessen verzichtet. Hingegen wurde diese Substanz auf gewöhnliche Weise weiter methylirt und acetylirt und das

Trimethylacetyldehydrobrasilin und das Tetramethyldehydrobrasilin rein dargestellt und analysirt.

### Trimethylmonoacetyldehydrobrasilin.

Dieses Derivat ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen, flitternden Plättchen, welche den constanten Schmelzpunkt  $174-176^{\circ}$  besitzen.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Verbindung ergab folgende Daten.

- I.  $0\cdot2490\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot6267\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1123\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0\cdot3012\text{ g}$  Substanz lieferten nach Zeisel  $0\cdot5800\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	68·63
H . . . . .	5·01
CH <sub>3</sub> O . . . . .	25·45

### Tetramethyldehydrobrasilin.

Die Reindarstellung dieser Verbindung ist viel schwieriger als die des Acetylproductes, weil dasselbe in allen Solventien leichter löslich ist. Auch konnte ich keinen Körper erhalten mit genügend constantem Schmelzpunkte. Da ich aus Gründen, die später auseinandergesetzt werden sollen, zur Vermuthung berechtigt war, dass hier zwei isomere Verbindungen vorliegen, habe ich eine Substanz analysirt, welche bei  $136-139^{\circ}$  vollkommen geschmolzen, doch erst bei  $155^{\circ}$  ganz klar wurde.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Daten:

- I.  $0\cdot1885\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben  $0\cdot4910\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot0928\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0\cdot2209\text{ g}$  Substanz lieferten nach Zeisel  $0\cdot6145\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	71·03
H . . . . .	5·47
CH <sub>3</sub> O . . . . .	36·68

Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den theoretisch berechneten möge wieder durch folgende Zusammenstellung ersichtlich werden.

## Acetyltrimethyldehydrobrasilin.

Gefunden	Berechnet		
	$C_{16}H_9O(OCH_3)_3(OC_2H_5O)$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_3(OC_2H_5O)$	$C_{16}H_9O(OCH_3)_4(OC_2H_5O)$
. . . . . 68·63	68·85	68·48	68·10
. . . . . <b>5·01</b>	<b>4·92</b>	<b>5·43</b>	<b>5·94</b>
<sub>3</sub> O . . . . . 25·45	25·42	25·27	25·13

## Tetramethyldehydrobrasilin.

Gefunden	Berechnet		
	$C_{16}H_9O(CH_3O)_4$	$C_{16}H_7O(OCH_3)_4$	$C_{16}H_9O(CH_3O)_4$
C . . . . . 71·03	71·00	70·58	70·17
H . . . . . <b>5·47</b>	<b>5·32</b>	<b>5·88</b>	<b>6·43</b>
CH <sub>3</sub> O . . . . . 36·68	36·68	36·47	36·25

Mit diesen Versuchen glaube ich nachgewiesen zu haben, dass sich im Brasilin und Haematoxylin vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich die Verbindung wesentlich ändert bis auf den Umstand, dass die früher bis zu einem gewissen Grade alkoholisch reagirende Hydroxylgruppe nunmehr wie jede andere phenolische Hydroxylgruppe sich verhält.

Es wurde schon oben erwähnt, dass neben dem krystallinischen Dehydrotetramethylhaematoxylin ein syrupöser Körper entsteht, der in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Hingegen erhält man daraus durch weiteres Methyliren ein krystallinisches Derivat, welches analysirt, wieder die Zahlen des Pentamethyldehydrohaematoxylins liefert. Anscheinend liegt hier eine mit dem bereits beschriebenen Dehydroderivat isomere Verbindung vor. Allerdings kann ich das noch nicht mit Sicherheit behaupten, da die Verhältnisse ziemlich complicirt sind. Die Substanzen zeigen in mancher Beziehung grosse Verschiedenheit im Verhalten, in einigen

anderen Reactionen verhalten sie sich wieder ganz gleich. Es ist immerhin möglich, dass die Differenzen im Verhalten von einer kleinen Verunreinigung, welche dem Pentamethyldehydrohaematoxylin sehr hartnäckig anhaftet, herrührt. Thatsache ist, dass ich niemals aus dem nicht krystallisirten Theil einen Körper von den Eigenschaften des gewöhnlichen Pentamethyldehydrohaematoxylin erhalten habe trotz wiederholter sehr sorgfältiger Reinigung und obwohl andererseits das Pentamethyldehydrohaematoxylin aus dem krystallinischen Theil sich sehr leicht reinigen lässt.

Auch beim Brasilin sind Anzeichen für die Anwesenheit einer isomeren Verbindung vorhanden, insoferne als das Tetramethyldehydrobrasilin keinen constanten Schmelzpunkt besass und doch bei der Analyse ganz scharfe, mit den theoretisch berechneten Werthen übereinstimmende Zahlen liefert.

Ich habe diese Verhältnisse aus Mangel an Material nicht weiter verfolgt und ausserdem sind diese complicirten Relationen für uns momentan nicht von Belang insolange unsere Erkenntniss in Bezug auf die Constitution dieser Verbindungen eine so mangelhafte ist. Diese sowie viele andere ähnliche Isomeren dieser Körperclasse, wie z. B. die isomeren Haemateine und Brasileine werden erst dann Wichtigkeit erlangen, wenn die Constitution des Brasilins und Haematoxylin vollkommen aufgeklärt sein wird.

---

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen konnte keine andere Substanz bei der Oxydation nachgewiesen werden. Verwendet man mehr Chromsäure, so verschlechtert sich die Ausbeute an Dehydroderivaten, ohne dass man irgend ein anderes Oxydationsproduct nachweisen könnte. Die Substanz wird theilweise ganz oxydirt, theils entstehen schmierige Producte, die man nicht reinigen kann und die nur die Reinigung der Dehydrokörper erschweren.

---

Die Ausbeute an rohen Dehydroverbindungen ist 70—80% der Theorie. Bei der Reinigung der Körper geht aber sehr viel verloren, so dass ich von jedem der oben beschriebenen Verbindungen nur wenig zur Verfügung hatte. An ein weiteres

Studium dieser Substanzen konnte ich also vorerst nicht denken, zumal die Vorversuche zur weiteren Oxydation des Tetramethyldehydrohaematoxylics und zur Zersetzung des Pentamethyldehydrohaematoxylics mittelst alkoholischen Kalis im Rohr ein negatives Resultat ergaben. Trotzdem behalte ich mir Versuche in dieser Richtung vor und hoffe auch mit der Zeit eine bessere Reinigungsmethode der Dehydrokörper zu finden.

---

Ich muss es mir versagen, all die weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des Haematoxylics und Brasilins, die ich unternommen habe, hier anzuführen, da alle kein positives Resultat ergeben haben. Diese zahlreichen negativen Ergebnisse haben aber eine bestimmte gemeinsame Charakteristik, die ich noch besprechen möchte. Die Versuche verlaufen nicht deshalb resultatlos, weil die Körper, Haematoxylin und Brasilin, nicht reactionsfähig sind. Im Gegentheil, die erwähnten Substanzen sind sehr labil, aber die Reactionen gehen alle nur bis zu einem gewissen Stadium und die dabei entstehenden Producte sind sehr stabil. Leider sind aber diese Derivate fast immer amorph und widerstanden bis jetzt jeder Reinigung. Trotzdem glaube ich behaupten zu können, dass diese Verbindungen einheitlich sind und dass sie, was die Constitution betrifft, dem Haematoxylin noch sehr nahe stehen müssen. Als Beispiel zur Illustrirung dieser Verhältnisse will ich die Kalischmelze wählen. Haematoxylin liefert schon in der ersten Minute der Schmelze eine schwarze Substanz, welche mit Ausnahme von den Alkalien fast in allen Solventien unlöslich ist. Diese Verbindung, zwei Tage lang mit der zehnfachen Menge Ätzkali bei 300—350° geschmolzen, hat sich nicht wesentlich verändert. Es scheinen alle diese Reactionen darauf hinzuweisen, dass die Muttersubstanz, sagen wir der Kohlenwasserstoff, der dem Haematoxylin entspricht, eine sehr stabile Verbindung sein muss. Da der Körper ausserdem aromatisch und hydriert sein dürfte, so ist damit wenigstens ein Fingerzeig in Bezug auf die Methodik der Reactionen, die in Anwendung kommen sollen, gegeben. Alle Methoden, die ich bei den gelben Pflanzenfarbstoffen mit Erfolg angewendet habe, sind hier ohne

positives Resultat verlaufen und ich werde mich in Zukunft in der Richtung bewegen müssen, welche von Baeyer, Wallach und anderen Forschern bei der Untersuchung der aromatischen Hydroderivate eingeschlagen wurde.

---

Im Verlaufe dieser Publication habe ich wiederholt die Beobachtung von R. Meyer und Schulz und Erdmann zu erwähnen Gelegenheit gehabt, wonach bei der trockenen Destillation des Haematoxylin's Pyrogallol und Resorcin entstehen würden. Wenn man die beiden Mittheilungen genauer durchliest, so sieht man, dass es durchaus nicht sichergestellt ist, ob nicht vielleicht anstatt des Resorcins ein Resorcinderivat auftritt. Bei der schon oft hervorgehobenen Wichtigkeit dieser That-sachen gedenke ich den Versuch im Grossen zu wiederholen. Auch möchte ich mich selbst davon überzeugen, ob in der That beim Brasilin nur Resorcin nachzuweisen ist.

---

Schliesslich sehe ich mich mit Rücksicht auf die grossen Schwierigkeiten, die zu bewältigen sind, genöthigt, an die Herren Fachgenossen das Ersuchen zu richten, mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

---