

# Über Brasilin und Hämatoxylin.

VI. Mittheilung:

## Zur Kenntnis des Brasileïns

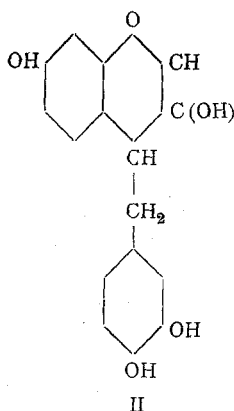
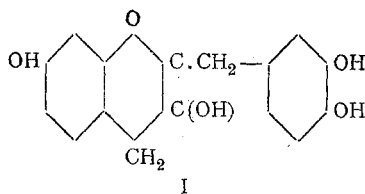
von

J. Herzig und J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1901.)

In der V. Abhandlung<sup>1</sup> wurden eine Reihe von Bedenken geäußert mit Rücksicht auf die von Gilbody und Perkin (I),<sup>2</sup> sowie von Feuerstein und v. Kostanecki (II)<sup>3</sup> für das Brasilin aufgestellten Constitutionsformeln



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 461.

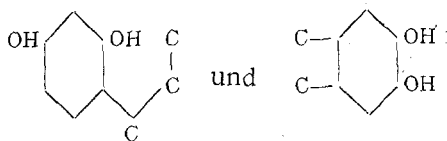
<sup>2</sup> Proceed. Chem. Society, 15.27, 75, auch Centralblatt, 1899. I, S. 750, 936

<sup>3</sup> Berl. Ber., XXXII, 1024.

Die gegen diese Formeln geltend gemachten Einwürfe haben sich in der Folge als stichhältig erwiesen, insoferne als die Herrn Gilbody und Perkin<sup>1</sup> durch ihre eigenen weiteren Beobachtungen sich gezwungen sahen, die von ihnen aufgestellte Formel zu verlassen. Von Kostanecki liegt zwar noch keine Äußerung vor, aber es ist ganz klar, dass die neueren Thatsachen von Gilbody und Perkin, sowie die von Herzig hervorgehobenen Momente sich ebensowenig mit der Formel II als I vereinbaren lassen, zumal sich beide nur in Bezug auf Stellung voneinander unterscheiden.

Gilbody und Perkin<sup>1</sup> haben nämlich bei der Oxydation des Trimethylbrasilins und des Tetramethylhämatoxylins Meta-hempinsäure erhalten. Diese wichtige Beobachtung zeigt, dass im Brasilin die Gruppe des Brenzcatechins mit zwei Kohlenstoffatomen des weiteren Restes verbunden sein muss. Die von Herzig constatirte Bildung von Protocatechusäure aus Brasilin steht damit in voller Übereinstimmung.<sup>2</sup>

Der früher erwähnte weitere Rest des Brasilins muss als Resorcylgruppe aufgefasst werden, welche nach der Beobachtung von Feuerstein und Kostanecki eine Seitenkette von mindestens drei Kohlenstoffatomen enthalten muss. Diese beiden Reste



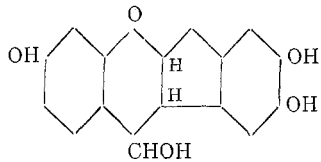
<sup>1</sup> Proceed. Chem. Society. 15, 241. Centralblatt, 1900, I, 298.

<sup>2</sup> So sehr ich die Wichtigkeit der Bildung der Meta-hempinsäure hervorheben muss, so wenig kann ich es zugeben, dass damit das Brasilin zum erstenmale als Derivat des Brenzcatechins charakterisiert wurde, wie es sich zum Theil aus der Arbeit von Gilbody und Perkin und ganz besonders aus dem Refer. im Centralblatt zu ergeben scheint. Ich habe in der Abhandlung IV (November 1898) bereits die Gewinnung der Protocatechusäure aus dem Brasilin beschrieben, und in der That haben sowohl Gilbody und Perkin als auch Feuerstein und Kostanecki diese Beobachtung bei Formulierung der bereits citirten Formeln I und II benützt. Ein Blick auf die Formel I genügt, um zu sehen, dass die Herren Gilbody und Perkin schon am 25. März 1899, das Brasilin als Protocatechusäurederivat betrachten.

müssen, der Brasilinformel entsprechend, mindestens ein gemeinsames Kohlenstoffatom im Brasilin besitzen.

Das Kohlenstoffgerippe des Brasilins ist mit diesen Thatsachen so gut wie gegeben, und es handelt sich jetzt nur darum, die feinere Configuration dieser Verbindung auf Grund sicher ermittelter Thatsachen zu erschließen. Selbstverständlich lassen sich schon jetzt eine Reihe von Formeln aufstellen, welche der Wahrheit wohl näher kommen, aber keineswegs in jeder Beziehung über die Reactionen der Körper Aufschluss geben können. Es könnte dies nur durch einen Zufall geschehen, da sehr viele fundamentale Thatsachen überhaupt noch nicht aufgeklärt erscheinen. Diese Thatsachen sind in der V. Abhandlung zusammengestellt, und die dort aufgeworfenen, für die Constitution des Brasilins sehr wichtigen Fragen sind bis jetzt leider noch immer offen geblieben.

Die neueste, von Gilbody und Perkin<sup>1</sup> aufgestellte Brasilinformel



betreffend, möchten wir nur bemerken, dass wir Schlüsse aus den complicierten Oxydationsproducten für ein wenig gewagt halten, da offenbar der Mechanismus dieser Reactionen nicht so einfach ist. Was uns aber außerdem noch nicht völlig bewiesen erscheint, ist die Anwesenheit des Pyronringes im Brasilin selbst, und hier kommen wir zu der Frage, welche unserer Ansicht nach momentan den Kern der Sache bildet, nämlich zur Constitution des Brasileïns.

Die Zahl der Hydroxylgruppen im Brasileïn betreffend hat zwar Herzig<sup>2</sup> ein Monoacetyltrimethylbrasileïn dargestellt, konnte aber dasselbe nicht wieder in Brasileïn verwandeln, so dass dessen Constitution nicht absolut sicher feststeht, zumal

<sup>1</sup> Proceed. Chem. Society, 16, 105. Centralblatt, 1900, I, 1292.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XIX, 740.

die Substanz nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Andererseits muss man bedenken, dass durch die ausgeführte Acetylbestimmung in diesem Falle gleichzeitig eine Bestimmung der Moleculargröße gegeben ist.

Acetyl-derivate des Brasileïns konnten wir bisher direct nicht darstellen, da die Lösung in Essigsäureanhydrid sich sehr stark verfärbt und nur amorphe schmierige Massen entstehen. Durch wiederholtes fractionirtes Ausfällen aus Eisessig mit Wasser kann man einen festen, aber amorphen Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr  $80^{\circ}$  liegt. Diese Verbindung ist vorläufig mit Rücksicht auf die mangelnden Kriterien der Reinheit nicht analysiert worden.

Die Versuche zur directen Acetylierung sind mannigfach variiert worden, indem neben Anhydrid Natriumacetat, Chlorzink und Schwefelsäure angewendet wurden, ohne dass das Resultat ein wesentlich anderes geworden wäre.

Schall und Dralle<sup>1</sup> haben zwar krystallisierte Acetylproducte erhalten und beschrieben, aber die bei der Analyse erhaltenen Daten geben kein klares Bild der Zusammensetzung, und es haben daher die Autoren selbst sich mit großer Reserve ausgesprochen. Es mussten additionell theils Essigsäure, theils Essigsäureanhydrid in die Formel hineingerechnet werden, und auch dann ließ die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und gerechneten Zahlen manches zu wünschen übrig.

Das von Schall und Dralle<sup>2</sup> zuletzt beschriebene Acetyl-derivat war übrigens mit Anhydrid bei Gegenwart von Zinkstaub dargestellt worden, und es lag daher die Vermuthung sehr nahe, dass es von einem wenigstens zum Theile reducierten Brasileïn sich ableitet.

Wir haben nun versucht, die Acetylierung derart umzuwandeln, dass wir das Derivat des vollkommen reducierten Brasileïns erhalten könnten. Zu diesem Behufe wurde das Brasileïn vorerst mit Zinkstaub und Eisessig reduciert und dann direct mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt. Dabei erhielten wir einen Körper, der als ein Tetraacetyl-derivat

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXII, 1562.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XXIII, 1435.

einer Substanz aufgefasst werden muss, deren Zusammensetzung durch die Formel  $C_{16}H_{12}O_4$  gegeben ist.

Das fünfte, im Brasilin und Brasileïn nicht als Hydroxylgruppe vorhandene Sauerstoffatom ist also ganz verschwunden, und wir haben nun einen Körper vor uns, dessen Sauerstoffatome jedenfalls nur als Hydroxylgruppen existieren können.

Die beste Ausbeute ergab sich bei dem folgenden Verfahren.

Je 5 g Brasileïn werden mit 20 g Zinkstaub und 100  $cm^3$  Eisessig etwa 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die hiebei entstehende, schwach gelbliche Lösung zeigt eine große Tendenz zur Reoxydation und Dunkelfärbung. Mit Rücksicht darauf wird am Ende der Reaction neuerdings eine geringe Menge Zinkstaub hinzugefügt und dann 5 g Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Zum Behufe der vollkommenen Acetylierung wird dann längere Zeit (4 bis 5 Stunden) gekocht, vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ausgefällt. Das Acetylderivat scheidet sich hiebei in Form einer weißen, mitunter schwach gelblich gefärbten Masse ab, welche sich meist gut absaugen lässt. Diese wird mit etwa 300  $cm^3$  Alkohol aufgekocht, wobei ein Theil in der Wärme ungelöst bleibt, während ein anderer Theil sich löst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Die ungelöst gebliebene Substanz ist nahezu rein und zeigt ohne jedes Umkrystallisieren nahezu den richtigen Schmelzpunkt. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man weiße Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 210 bis 211°. Diese Verbindung wurde wiederholt erhalten, und die Analysen stammen von Substanzen verschiedener Darstellung her.

Darstellung I. a) 0·1949 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·4728 g Kohlensäure und 0·0853 g Wasser.

Darstellung I. b) 0·2308 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5577 g Kohlensäure und 0·0989 g Wasser.

Darstellung II. 0·3228 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·7822 g Kohlensäure und 0·1396 g Wasser.

Darstellung III. 0·2220 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5390 g Kohlensäure und 0·0937 g Wasser.

In 100 Theilen:

|         | Gefunden |       |       |       | Berechnet für<br>$C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ |
|---------|----------|-------|-------|-------|--|
|         | I a      | I b   | II    | III   |  |
| C.....  | 66·15    | 65·90 | 66·08 | 66·21 | 66·05                                    |
| H ..... | 4·86     | 4·76  | 4·80  | 4·69  | 4·58                                     |

Die Übereinstimmung der gefundenen und gerechneten Zahlen ist ziemlich gut. Es muss aber immerhin die Möglichkeit der Formel  $C_{16}H_{10}(OC_2H_3O)_4$  zugegeben werden. Letztere erfordert 65·75% C und 5·03% H.

Die Acetylbestimmung wurde nach Wenzel vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

- I. 0·4540 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben im Wasserbade mit einer Schwefelsäure 3 : 1 ein Destillat, welches 42·4 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. KOH neutralisierte.
- II. 0·4284 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben im Wasserbade mit einer Schwefelsäure 2 : 1 ein Destillat, welches 39·7 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. KOH neutralisierte.

In 100 Theilen:

|                  | Gefunden |       | Berechnet für<br>$C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ |
|------------------|----------|-------|--|
|                  | I        | II    |  |
| Essigsäure ..... | 56·03    | 55·64 | 55·04                                    |

Die kryoskopische Bestimmung der Moleculargröße mittels Phenol ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Phenols 18·5 g.  
Gewicht der Substanz 0·2377 g.  
Depression 0·200° C.

|                | Gefunden | Berechnet |
|----------------|----------|-----------|
| <i>M</i> ..... | 469      | 436       |

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Grundsubstanz dieser Acetylverbindung rein darzustellen, und ebensowenig konnten wir durch Reoxydation derselben Brasileïn erhalten. Wohl aber konnten wir nachweisen, dass bei der Verseifung mittels Alkalien eine rothe Lösung entsteht, welche, obwohl minder intensiv, in der Nuance doch einer alkalischen Brasileïnlösung vollkommen entspricht.

Die Ausbeute an reinem Acetylproduct war im besten Falle 60% vom angewandten Brasileïn.

Die Aufarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen erwies sich bisher nicht lohnend. Aus den letzten Laugen konnte eine Substanz erhalten werden, welche zwar amorph ist, aber doch aus Eisessig mit Wasser in brauchbarem Zustande gefällt werden kann. Sie zeigte den Schmelzpunkt bei circa 80° und kann daher vielleicht mit dem direct aus dem Brasileïn darstellbaren Acetylproducte identisch sein. Die Zwischenfractionen zeigten zwar viel höhere Schmelzpunkte, wie z. B. 130 bis 135, 150 bis 155 u. s. w., aber trotzdem konnte das krystallisierte Acetylproduct vom Fusionspunkte 210° aus diesen Fractionen nicht erhalten werden. Es scheint, dass die geringste Menge des amorphen Körpers genügt, um die Reindarstellung der oberwähnten Substanz unmöglich zu machen. Jedenfalls kann man trotzdem annehmen, dass unsere Angaben die factische Ausbeute noch lange nicht erschöpft haben, zumal auch ein Theil der Substanz beim Zinkstaub zurückbleibt.

Dass es sich bei dieser Reaction nicht um eine gewöhnliche Reduction handelt, sondern die Hydroxylgruppen des Brasileïns eine entscheidende Rolle dabei spielen, beweist der Umstand, dass dieses Acetylderivat nicht erhalten wird, wenn man zuerst mit Natriumacetat und Anhydrid acetyliert und dann mit Zinkstaub und Eisessig reducirt.

Wir haben außerdem auch das Brasilin mit allen Agentien genau so behandelt, wie beim Brasileïn oben beschrieben wurde, und erhielten als Resultat das bereits bekannte, gut charakterisierte Tetraacetylbrasilin, so dass beim Brasilin gar keine Einwirkung zu constatieren wäre.

---

Bei einiger Modification der Einwirkung des Anhydrids und des Eisessigs bei Gegenwart von Natriumacetat und Zinkstaub auf das Brasileïn konnten wir eine zweite Verbindung erhalten, welche mit der oben erwähnten nicht identisch ist und die jedenfalls sich ebenfalls von einem reducirtten Brasileïn ableitet.

---

Wir gedenken nunmehr die Alkylierung der von uns eben beschriebenen Verbindungen vorzunehmen und hoffen durch das Studium der Zersetzung der Alkylderivate genaueren Aufschluss über die Configuration der Substanzen zu erlangen, und es wird sich dann wohl so mancher Rückschluss auf das Brasilin und Brasileïn ergeben.

Außerdem wird zunächst eine erneuerte Untersuchung der Acetylalkylbrasileïne beabsichtigt.

---