

Über Brasilin und Hämatoxylin

(VII. Mittheilung)

von

J. Herzig und J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1901.)

Vor einiger Zeit¹ konnten wir nachweisen, dass sich vom Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$ ausgehend ein Acetylproduct darstellen lässt, welches sich von einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$ ableitet. Diese Substanz enthält vier Hydroxylgruppen und es muss in derselben infolge dessen nur Kohlenstoffbindung vorhanden sein. Letzterer Umstand ist sehr wichtig, und wir haben daher von dem weiteren Studium dieses Körpers einigen Aufschluss über die Configuration des Kohlenstoffskelets des Brasilins erwartet. Die Verbindung hat sich aber bis jetzt ziemlich resistent erwiesen, und wir konnten leider noch keine glatte, leicht zu übersehende Spaltung bewirken.

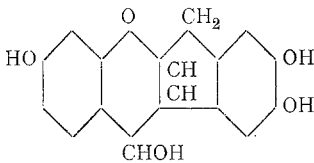
Das erwähnte Derivat entsteht beim vorherigen Reducieren und nachherigen Acetylieren des Brasileïns, und die Ausbeute beträgt im Maximum nur 50% des Ausgangsmaterials. Um die Ausbeute zu verbessern, versuchten wir die Acetylierung bei gleichzeitiger Reduction. Dabei erhielten wir aber eine wesentlich anders zusammengesetzte Verbindung. Dieselbe leitet sich zwar wieder von einem Körper $C_{16}H_{12}O_4$ ab, enthält aber nur drei Acetoxylgruppen. Dieses neue Acetylderivat lässt sich weder durch gewöhnliches Acetylieren, noch durch Acetylieren unter vorausgehender Reduction in das oben erwähnte, bereits früher beschriebene Tetraacetylderivat überführen. Vielmehr

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 207.

wurde die Verbindung bei diesen Reactionen immer unverändert wiedergewonnen. Man muss also eine verschiedene Constitution der beiden Muttersubstanzen annehmen.

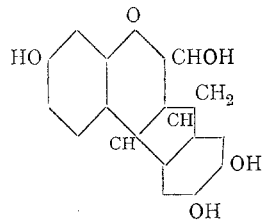
Bei diesem Anlasse möge erwähnt werden, dass die beiden aus dem Brasileïn darstellbaren Acetylderivate auch aus dem Körper erhalten wurden, welcher sich bei der Reoxydation des reducierten Brasileïns bildet. Die von Herzig¹ aufgeworfene Frage, ob das Reoxydationsproduct mit Brasileïn identisch ist oder nicht, muss also im Sinne der Identität beantwortet werden.

Die Aufklärung des Mechanismus dieser Reductionen macht zwar einige Schwierigkeiten, ist aber doch, wenn man beispielsweise die zuletzt aufgestellte Constitutionsformel von Perkin und Gilbody² berücksichtigt, nicht unmöglich. Wir wollen aber nicht verschweigen, dass andere gewichtige Gründe gegen diese Formel zu sprechen scheinen. Wir möchten vorerst bemerken, dass selbst nicht wesentlich verschiedene Formelbilder, wie z. B. II und III

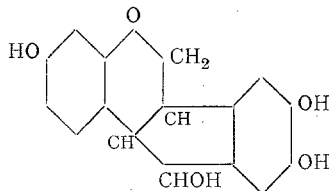


Perkin und Gilbody

I.



II.



III.

bereits manches besser erklären lassen als das Perkin'sche Schema.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 744.

² Proceedings Chem. Soc., 16, 105.

Ganz allgemein lässt sich aber gegen alle diese Formeln, welche die Gruppen CH_2 und $\text{CH}(\text{OH})$ enthalten, Folgendes geltend machen. Die Bildung des Brasileïns und des Trimethylbrasilonns kann man wohl bei diesen Formeln kaum anders deuten als durch Übergang der Gruppen CHOH^1 , respective CH_2 in die Gruppe CO . Dabei entsteht die Schwierigkeit, dass die Nichtreducierbarkeit des Brasileïns zu Brasilin² sehr schwer zu erklären ist. Es ist außerdem nicht begreiflich, warum bei der Brasilonbildung die Gruppe CHOH intact bleiben sollte, während CH_2 zu CO oxydiert wird. Von all dem aber abgesehen, ist es durch Versuche nachgewiesen, dass bei der Brasilonbildung die alkoholische Hydroxylgruppe beteiligt ist. Trimethylbrasilon entsteht nach Perkin³ aus Trimethylbrasilin, einem Körper mit einer freien alkoholischen Hydroxylgruppe. Ist die alkoholische Hydroxylgruppe methyliert (Tetramethylbrasilin), so entstehen, wie wir uns überzeugen konnten, bei der Oxydation keine brasilonartigen Verbindungen. Bei Acetylierung der besagten Hydroxylgruppe (Acetyltrimethylbrasilin) bildet sich bekanntlich bei der Oxydation die Dehydroverbindung von Herzig⁴, aber auch diese Reaction geht, wie weiter unten gezeigt werden soll, unter Beteiligung der alkoholischen Hydroxylgruppe vor sich. Das Acetyltrimethyldehydrobrasilin ist nämlich in der ursprünglichen Reactionsmasse nicht vorhanden, sondern es entsteht zunächst unter Verseifung des Acetyltrimethylbrasilins das Trimethylbrasilon, und dieses liefert dann bei der Behandlung mit Kalilauge das Trimethyldehydrobrasilin. Der Schluss, dass zur Bildung des Brasilons die Anwesenheit der freien alkoholischen Hydroxylgruppe nothwendig ist, scheint uns daher als absolut gesichert.

Die Entscheidung über die Configuration des Kohlenstoffskelets dieser Verbindungen wird sich am besten treffen

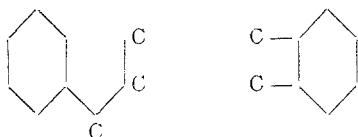
¹ Durch die neuerdings von Gilbody und Perkin (Transact. Chem. Society 79, 1396) aufgestellte parachinoïde Formel des Brasileïns wird die Discussion nicht wesentlich beeinflusst.

² Schema II ist in dieser Richtung geeigneter, weil bei der Brasileïnbildung eine lactonartige Bindung entstehen würde, welche dieses Verhalten einigermaßen plausibel machen könnte.

³ Proceedings Chem. Soc., 15, 27.

⁴ Monatshefte für Chemie, 16. 913.

lassen bei der Grundsubstanz des reduzierten Acetylderivates, $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$, weil hier alle vier Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören und daher nur unmittelbare Kohlenstoffbindungen berücksichtigt werden müssen. Versucht man dies auf Grund der im Brasilin constatirten beiden Reste



so gelangt man, je nachdem man Gebilde mit einem oder mehreren gemeinsamen Kohlenstoffatomen berücksichtigt, zu einer relativ großen Zahl von Möglichkeiten. Man erhält so Phenyl-naphthaline, Benzylindene u. s. w. Wir müssen gestehen, dass die vorliegenden Thatsachen uns in Bezug auf die Auswahl innerhalb dieser möglichen Fälle vorläufig im Stich lassen. Ohne neues, entsprechendes Thatsachenmaterial halten wir das Aufstellen einer Formel selbst nur des Kohlenstoffskelets mindestens für verfrüht.

Unsere weiteren experimentellen Ergebnisse betreffen hauptsächlich die Isomerieverhältnisse bei den Dehydroverbindungen und können leider zur Aufhellung der eigentlichen Constitutionsfrage momentan noch nicht herangezogen werden. Sie dürften wahrscheinlich erst in den letzten Stadien der Discussion eine Rolle zu spielen haben.

Gleichzeitige Reduction und Acetylierung des Brasileins.

10 g Brasilein werden mit 100 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid, 5 g Natriumacetat und einem größeren Überschuß von Zinkstaub am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden gekocht. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub und Eintragen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct als hellgelbe, theilweise krystallinische Masse ab, welche aus einer amorphen und einer krystallinischen Verbindung besteht. Der krystallinische Körper lässt sich rein darstellen durch Umkrystallisieren des ganzen Productes aus Alkohol, Essigäther oder Essigsäure. Er krystallisiert aus diesen Solventien in Form weißer,

glänzender Blättchen, während die amorphe Verbindung in der Lauge bleibt.

Der Schmelzpunkt ist ziemlich schlecht, wurde aber bei verschiedenen Darstellungen constant beobachtet. Die Substanz beginnt bei 170° sich zu bräunen, schmilzt bei 190° bis 195° C. (uncorr.), aber bleibt dabei noch dickflüssig.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

- I. 0.2758 g Substanz geben 0.6769 g Kohlensäure und 0.1106 g Wasser.
 II. 0.2520 g Substanz geben 0.6196 g Kohlensäure und 0.0924 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|-------------|----------|-------|-------------------|
| | I | II | $C_{22}H_{18}O_7$ |
| C | 66.93 | 67.06 | 67.00 |
| H | 4.45 | 4.07 | 4.56 |

Die Acetylbestimmungen nach Wenzel ergaben:

- I. 0.3882 g Substanz, im Wasserbade verseift, neutralisierten 30.9 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.
 II. 0.4862 g Substanz, bei 110° 3 Stunden verseift, neutralisierten 38.3 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.
 III. 0.2890 g Substanz, bei 100 bis 130° etwa 5 Stunden verseift, neutralisierten 21.7 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|--------------------|----------|-------|-------|---------------------------|
| | I | II | III | $C_{16}H_9O(O. CH_3CO)_3$ |
| CH_3CO | 34.22 | 33.87 | 32.28 | 32.74 |

Die Ausbeute an Acetylderivat schwankt zwischen 30 und 50% des angewandten Brasileins.

Das Acetylproduct lässt sich weder durch directe Acetylierung, noch durch Acetylierung nach vorausgegangener Reduction verändern. Wie die folgenden Analysen zeigen, bekommt man vielmehr den Körper unverändert wieder.

- I. 0.2594 g Substanz liefern 0.6350 g Kohlensäure und 0.1076 g Wasser.
 II. 0.2526 g Substanz, bei 100 bis 120° etwa 4 Stunden verseift, neutralisieren 18.9 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$ |
|------------------------|----------|-------|------------------------------------|
| | I | II | |
| C..... | 66·76 | — | 67·00 |
| H..... | 4·60 | — | 4·56 |
| CH ₃ CO ... | — | 32·17 | 32·74 |

Mit Alkali verseift liefert die Verbindung eine röthliche Lösung, welche an der Luft an Tinction zunimmt und beim Ansäuern einen anscheinend amorphen Körper liefert.

Beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure in concentrirter Essigsäure erhielten wir eine krystallinische Abscheidung, welche abgesaugt und mit Essigsäure gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse Zahlen lieferte, welche auf ein Additionsproduct von Schwefelsäure und einen Körper von der Zusammensetzung des Brasileïns hindeuten.

- I. 0·2529 *g* Substanz geben 0·4654 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.
 II. 0·2330 *g* Substanz geben 0·4269 *g* Kohlensäure und 0·0793 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ |
|--------|----------|-------|--|
| | I | II | |
| C..... | 50·18 | 49·96 | 50·26 |
| H..... | 3·77 | 3·78 | 3·66 |

Mit Rücksicht auf die Verbindungen von Perkin und Hummel¹ könnte diese Thatsache auffallend erscheinen. Wir haben aber bei einer anderen Gelegenheit durch Behandeln von Brasileïn mit gasförmiger Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol eine in röthlichen Blättern sich ausscheidende Verbindung erhalten, welche ebenfalls der Analyse nach ein Additionsproduct mit Salzsäure sein muss.

0·2806 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, geben 0·6122 *g* Kohlensäure und 0·1080 *g* Wasser.

¹ Berl. Ber., 15, 2343.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5 \cdot HCl$ |
|---------|----------|--|
| C | 59·50 | 59·90 |
| H | 4·27 | 4·05 |

In beiden Fällen ist in den Körpern qualitativ Salzsäure, respective Schwefelsäure nachgewiesen worden.

Einen Körper vom Habitus des vorher beschriebenen Triacetylderivates und von derselben Zusammensetzung erhält man auch, wenn man das Chlorhydrat oder das Brasileïn selbst folgendermaßen behandelt: 2·5 g Brasileïn werden mit 50 g Essigsäure 5 bis 10 Minuten aufgekocht, wobei sich das Brasileïn zwar scheinbar verändert, aber nicht löst. Dann werden 30 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat hinzugefügt und nur so lange erwärmt, bis Lösung eintritt. In diesem Momente wird die warme Lösung mit Zinkstaub geschüttelt, dann erwärmt und vom Zinkstaub abgesaugt. Hauptsächlich kommt es darauf an, dass man vor dem Hinzufügen des Zinkstaubes nur möglichst kurz mit Anhydrid kocht. Je gelungener die Operation, desto heller wird die Flüssigkeit und desto krystallinischer wird die Ausscheidung beim Zersetzen mit Wasser.

Bemerkenswert ist, dass bei wiederholten Versuchen in diesen Fällen die Substanz mit einem tieferen Schmelzpunkt beobachtet wurde, als oben für das Acetylderivat angegeben erscheint. Die Substanz wurde bei 170° schwarz und zeigte den Schmelzpunkt um 180° C. (uncorr.). Da beide Schmelzpunkte ziemlich schlecht sind, so wollen wir uns über die Identität beider Verbindungen nicht aussprechen.

β-Trimethylbrasilon.

Durch Oxydation des Acetyltrimethylbrasilins, respective Acetyltetramethylhämatoxylin und nachherige Verseifung des Reactionsproductes hat bekanntlich Herzig¹ die Dehydro-

¹ Monatshefte, 16, 913.

derivate dargestellt und dadurch den Beweis erbracht, dass sich in dieser Körperclassen vier Wasserstoffatome wegoxydieren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome irgendwie ändern.

Wie aus der citierten Arbeit von Herzig zu ersehen ist, hat derselbe die ursprüngliche Reactionsmasse gar nicht untersucht, sondern direct verseift und so das Trimethyldehydrobrasilin dargestellt. Aus diesem Körper wurde dann erst das Tetramethyldehydro- und Acetyltrimethyldehydrobrasilin gewonnen. Perkin erhielt dann später¹ auf einem anderen Wege, aus dem Trimethylbrasilon, ein Acetylderivat, welches er als wahrscheinlich mit dem Acetyltrimethyldehydrobrasilin von Herzig identisch ansieht.

Es entstand nun die für die Constitution des Brasilins sehr wichtige Frage, ob bei der Oxydation von Herzig die vier Wasserstoffatome in der That aus dem Molecül des unversehrten Acetyltrimethylbrasilins eliminiert werden oder ob nicht vielleicht die Acetylgruppe sich unter Bildung eines brasilonähnlichen Körpers abspaltet. Da Trimethylbrasilon mit Alkali Trimethyldehydrobrasilin liefert, so wäre in letzterem Falle nach der Aufbereitung Herzig's die Bildung der Dehydrokörper ebenso leicht verständlich als bei der früheren Annahme. Die beiden in dem ursprünglichen Reactionsproducte vor dem Verseifen zu erwartenden Verbindungen, Acetyltrimethyldehydrobrasilin, beziehungsweise Trimethylbrasilon, sind bekannt und zeichnen sich auch durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus, so dass die Lösung dieser Frage nicht schwierig schien. Es war dazu nur nothwendig, den Versuch Herzig's zu wiederholen und die beim Eingießen in Wasser sich ausscheidenden Verbindungen direct umzukrystallisieren. Dabei erhielten wir als erste Ausscheidung aus Alkohol einen schwer löslichen, in weißen Nadeln krystallisierenden Körper, der bei der Analyse Zahlen lieferte, welche mit den für das Trimethylbrasilon theoretisch geforderten ganz gut übereinstimmten. Dieser Körper besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter starkem Schäumen ungefähr bei 160° C.;

¹ Proceedings Chem. Soc., 15, 27.

bei sehr langsamem Erhitzen lässt sich aber diese Zersetzung schon um 150° C. genau beobachten. Perkin und Gilbody geben für ihr Trimethylbrasilon den Schmelzpunkt 191° an, schildern es als in strohgelben Nadeln krystallisierend und bemerken außerdem, dass dasselbe bei etwas höherer Temperatur (als der Schmelzpunkt) ein Molecül Wasser verliert.

Bei diesen differenten Eigenschaften konnte man die Möglichkeit einer Isomerie nicht von der Hand weisen, zumal in dieser Gruppe, wie gezeigt werden soll, eine ganze Reihe derartiger, noch nicht aufgeklärter Fälle von Isomerie existieren.

Da seit der vorläufigen Mittheilung in den »Proceedings Chem. Soc.« keine weiteren Angaben vorlagen und dort über die Darstellung des Trimethylbrasilons von Perkin nur gesagt wird, dass »Trimethylbrasilin $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3OH$ bei der Oxydation mit Chromsäure unter gewissen Bedingungen Trimethylbrasilon $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3OH$ gibt«, war ein genauer Vergleich beider Verbindungen nicht gut möglich.

Wir haben zur Aufklärung dieser Thatsache einen anderen Weg eingeschlagen, indem wir das Trimethylbrasilin, in Eisessig gelöst, genau so mit Chromsäure oxydiert haben, wie es seinerzeit Herzig beim Acetyltrimethylbrasilin gethan. Wir haben dabei erwartet, dasselbe Product zu erhalten, wie es oben bereits beschrieben wurde. Dies ist in der That auch der Fall, und wir wollen nun die Eigenschaften und Reactionen dieser Verbindungen genauer angeben.

Die Analyse der aus dem Acetyltrimethylbrasilin erhaltenen Verbindung lieferte folgendes Resultat:

0.3020 g im Vacuum getrockneter Substanz liefern 0.7391 g Kohlensäure und 0.1396 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| C | 66.74 | 66.66 |
| H | 5.13 | 5.26 |

Es mögen nun die Analysen der aus dem Trimethylbrasilin erhaltenen Verbindung folgen:

- I. 0·2771 g Substanz geben 0·6748 g Kohlensäure und 0·1289 g Wasser.
 II. 0·2996 g Substanz geben 0·7296 g Kohlensäure und 0·1423 g Wasser.
 III. 0·2071 g Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel
 0·4350 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|------------------------|----------|-------|-------|---------------------------|
| | I | II | III | $C_{16}H_8O_2(OCH_2)_3OH$ |
| C..... | 66·41 | 66·41 | — | 66·66 |
| H..... | 5·16 | 5·27 | — | 5·26 |
| OCH ₃ | — | — | 27·70 | 27·19 |

In Bezug auf die von Perkin erwähnte strohgelbe Farbe der Nadeln möchten wir bemerken, dass unsere Verbindung sich in der Regel direct aus der Lösung in Eisessig rein weiß abscheidet. Nur in einem Falle hat das Product noch einen Stich ins Gelbliche besessen, der aber beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol wieder verschwand.

Wir wollen bis auf weiteres unseren Körper mit β -Trimethylbrasilon bezeichnen.

Die Verbindung ist in der Kälte in Alkali unlöslich, wie ein Versuch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphthaleïn beweist.

0·2544 g Substanz, in 500 cm³ Alkohol in der Kälte gelöst, verbrauchen
 1·2 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, während 500 cm³ desselben Alkohols
 1·1 cm³ neutralisierten.

In der Wärme verhält sich das β -Trimethylbrasilon wesentlich anders.

- I. 0·2432 g Substanz, mit wenig Alkohol angerührt, verbrauchen 7·0 cm³
 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.
 II. 0·2255 g Substanz, mit wenig Alkohol angerührt, verbrauchen 6·5 cm³
 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------|----------|-------|---------------|
| | I | II | 1 KOH |
| KOH..... | 16·11 | 16·14 | 16·37 |

Säuert man die alkoholische Lösung an, so fällt ein Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 193 bis 195° C.

(uncorr.) schmilzt und beim Acetylieren mit Anhydrid und Natriumacetat das von Herzig bereits beschriebene Acetyltrimethyldehydrobrasilin liefert (Schmelzpunkt 174 bis 175°). In dem ursprünglichen Körper lag also wahrscheinlich das Trimethyldehydrobrasilin vor (Perkin und Gilbody Schmelzpunkt 198°).

Erhitzt man das β -Trimethylbrasilon direct, so beginnt es bei 150° unter Aufschäumen zu schmelzen, bei 160° ist es vollkommen geschmolzen und bei 160 bis 170° wird es neuerlich ganz fest, wobei die Gasentwicklung vollkommen aufhört. Die festgewordene Masse schmilzt dann bei 196 bis 198° C. (uncorr.) (Trimethyldehydrobrasilin). Das Verhalten stimmt also mit demjenigen des Trimethylbrasilons von Perkin und Gilbody bis auf die Zersetzungstemperatur vollkommen überein.

Ebenso ähnlich verhält sich das β -Trimethylbrasilon beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es resultiert in nahezu quantitativer Ausbeute das bereits oft erwähnte Acetyltrimethyldehydrobrasilin vom Schmelzpunkte 174 bis 176° C. (uncorr.).

0·2610 g Substanz, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, geben 0·6571 g Kohlensäure und 0·1176 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| C | 68·66 | 68·85 |
| H | 5·00 | 4·92 |

Wir haben die Acetylierung auch ohne Zusatz von Natriumacetat versucht und konnten uns durch den Schmelzpunkt und Analyse überzeugen, dass bei kurzem Erhitzen (2 Stunden) ein Gemisch von β -Trimethylbrasilon und Acetyltrimethyldehydrobrasilin auftritt. Bei sechsstündigem Kochen erhält man reines Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Eine Acetylierung des unveränderten β -Trimethylbrasilons war also bisher nicht durchführbar.

Mit Zinkstaub und Eisessig lässt sich das β -Trimethylbrasilon reducieren unter Bildung eines amorphen, in Alkali

unlöslichen Körpers. Eine amorphe Verbindung entsteht auch beim Reducieren und nachherigem Acetylieren.

Isomere Dehydroderivate des Brasilins.

Schon bei der ersten Darstellung der Dehydroderivate des Hämatoxylin und Brasilins hat Herzig¹ Anzeichen für die Existenz isomerer Verbindungen beobachtet. Das Studium dieser Isomeren wurde nicht weiter verfolgt, weil diese complicierten Relationen, wenn überhaupt, so doch jedenfalls erst dann Wichtigkeit erlangen können, wenn es sich bei der Aufklärung der Constitution des Brasilins und Hämatoxylin nur mehr um die letzten Detailfragen handeln wird. Wir sind nun diesem Endziele allerdings näher gerückt, aber es ist noch immer nicht erreicht. Trotzdem können wir uns nicht versagen, die in Bezug auf Isomerie gemachten Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen. Sie sind das Resultat von Versuchen, die von anderen Gesichtspunkten aus angestellt wurden.

Vertheilt man β -Trimethylbrasilon in Alkohol und fügt concentrirte Schwefelsäure bis zur vollkommenen Lösung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Derselbe liefert beim Acetylieren eine in Alkohol schwer lösliche Verbindung vom constanten Schmelzpunkt 183 bis 185° C. (uncorr.), welche nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse die für das Acetyltrimethyldehydrobrasilin, theoretisch geforderten Zahlen liefert.

- I. 0·2589 g Substanz geben 0·6526 g Kohlensäure und 0·1230 g Wasser.
- II. 0·2992 g Substanz geben 0·7525 g Kohlensäure und 0·1375 g Wasser.
- III. 0·2512 g Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4860 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|----------------------------|----------|-------|-------|--------------------------------|
| | I | II | III | $C_{16}H_6O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$ |
| C | 68·74 | 68·59 | — | 68·85 |
| H | 5·27 | 5·10 | — | 4·92 |
| OCH ₃ | — | — | 25·59 | 25·40 |

¹ L. c.

Da der Schmelzpunkt des früher beschriebenen Acetyltrimethyldehydrobrasilins wiederholt constant bei 174 bis 176° lag, so muss wohl ein isomerer Körper vorliegen. Übrigens wurde auch der Mischschmelzpunkt bestimmt und bei 152 bis 162° gefunden. Wir wollen bis auf weiteres diese Verbindung als β -Acetyltrimethyldehydrobrasilin bezeichnen, während die früher von Herzig beschriebene (174 bis 176°) als α -Acetyltrimethyldehydrobrasilin benannt werden möge.

Das β -Acetylproduct wurde mit Kali und Jodmethyl in das β -Tetramethyldehydrobrasilin umgewandelt und so eine Substanz erhalten, welche in Alkohol schwer löslich war und aus demselben sich mit dem constanten Schmelzpunkt 156 bis 159° C. (uncorr.) ausschied. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2284 g Substanz geben 0·5965 g Kohlensäure und 0·1071 g Wasser.
 II. 0·2167 g Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·5994 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$ |
|------------------------|----------|-------|--|
| | I | II | |
| C..... | 71·22 | — | 71·00 |
| H..... | 5·21 | — | 5·32 |
| OCH ₃ | — | 36·59 | 36·68 |

Beim Tetramethylkörper lag kein Vergleichsobject aus der α -Reihe vor, insofern als Herzig beim Tetramethyldehydrobrasilin keine Verbindung von constantem Schmelzpunkte erhalten konnte. Dies war ja mit ein Grund, um die Existenz isomerer Verbindungen zu vermuthen. Wir haben nun jetzt das gewöhnliche α -Acetyltrimethyldehydrobrasilin mit Kali und Jodmethyl behandelt und dabei eine Substanz (α -Tetramethyldehydrobrasilin) erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt bei 163 bis 165° C. (uncorr.) zeigte. Die Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0·1798 *g* Substanz lieferten 0·4992 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$ |
|--------------------------|----------|--|
| OCH ₃ | 36·72 | 36·68 |

α -Tetramethyldehydrobrasilin (163 bis 165°) und β -Tetramethyldehydrobrasilin (156 bis 159°) gemischt zeigten den Schmelzpunkt 125 bis 145°.

Beide isomeren Dehydroverbindungen liefern entmethoxylirt krystallinische Verbindungen, deren Studium wir uns vorbehalten.

Obwohl wir aus der alkalischen Lösung des β -Trimethylbrasilons gewöhnliches α -Trimethyldehydrobrasilin erhalten haben, war doch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass das β -Trimethylbrasilon in alkalischer Lösung in einer anderen Form existiert als in der des Salzes des α -Trimethyldehydrobrasilins. Wir dachten speciell an eine lactonartige Bindung im Brasilon, welche in alkalischer Lösung nicht existieren würde, und haben infolge dessen den Versuch gemacht, die alkalische Lösung des β -Trimethylbrasilons direct weiter zu methylieren.

Mit dem gleichen Gewichte Ätzkali und der entsprechenden Menge Jodmethyl behandelt liefert das β -Trimethylbrasilon eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung vom Habitus des gewöhnlichen Tetramethyldehydrobrasilins, welche constant bei 163 bis 165° C. (uncorr.) schmilzt. In den Laugen lässt sich durch fractionirtes Umkrystallisieren eine Substanz nachweisen, die constant bei 130 bis 135° C. (uncorr.) schmilzt und deren Zusammensetzung ebenfalls auf die Formel eines Tetramethyldehydrobrasilins hinweist. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2627 *g* Substanz geben 0·6828 *g* Kohlensäure und 0·1288 *g* Wasser.
- II. 0·2537 *g* Substanz geben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·6986 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$ |
|------------------------|----------|-------|--|
| | I | II | |
| C | 70·88 | — | 71·00 |
| H | 5·44 | — | 5·32 |
| OCH ₃ | — | 36·37 | 36·68 |

Wir müssen bis auf weiteres diesen Körper als verschieden von den bisher betrachteten Verbindungen gleicher Zusammensetzung ansehen und wollen ihn vorläufig mit γ -Tetramethyldehydrobrasilin bezeichnen.

So sehr ein positives Resultat für die Lactonbindung im β -Trimethylbrasilon sprechen würde, so wenig ist das erhaltene negative Ergebnis für das Gegentheil beweisend.