

Über Brasilin und Hämatoxylin

(V. Mittheilung)

von

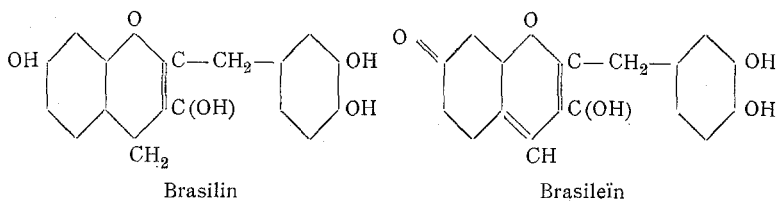
J. Herzig.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Meine letzte Abhandlung über Brasilin¹ hat eine Reihe von Publicationen veranlasst, über die ich mich zu äussern gezwungen sehe.

Die Arbeiten von Gilbody und Perkin² betreffend, muss ich, da die ausführlichen Daten erst angekündigt sind, mich vorläufig abwartend verhalten. Die unter dem Vorbehalte näherer späterer Begründung dem Brasilin und dem Brasilein von den genannten Autoren zuerkannten Constitutionsformeln



lassen aber vorläufig, meiner Ansicht nach, noch Manches zu wünschen übrig. Die alkoholische Natur einer Hydroxylgruppe im Brasilin ist von Hummel und A. G. Perkin³ und von Schall und Dralle⁴ als wahrscheinlich bezeichnet, von mir⁵

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 738.

² Proceeding chem. soc., auch Centralblatt, 1899, I, 750 und 936.

³ Berl. Ber., XV, 2343.

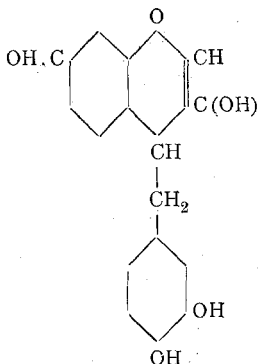
⁴ Berl. Ber., XXIII, 1434.

⁵ Monatshefte für Chemie, XVI, 906.

bewiesen worden. Weiterhin habe ich gezeigt, dass im Brasilinmolekül sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich die Functionen der Sauerstoffatome ändern bis auf den Umstand, dass die früher alkoholische Hydroxylgruppe dann wie eine phenolische reagirt. Für diese beiden fundamentalen, bisher unwidersprochenen Thatsachen, liefert die Formel von Gilbody und W. H. Perkin jr. gar keine Erklärung.

Die Richtigkeit der Brasilinformel von Gilbody und Perkin zugegeben, lassen sich übrigens gegen ihre Formel des Brasileïns alle die Umstände geltend machen, welche ich gegen die Chinonnatur des Brasileïns in meiner letzten Publication angeführt habe.

Die Formel des Brasilins von Feuerstein und v. Kostanecki¹



unterscheidet sich von der Perkin'schen nur durch die Stellung des Brenzcatechinrestes, und bietet in Folge dessen für die beiden obgenannten Thatsachen auch keinen Erklärungsgrund. Das Wegoxydiren der vier Wasserstoffatome allein genügt nicht, wenn damit nicht gleichzeitig eine Wandlung der Hydroxylgruppe verbunden ist.

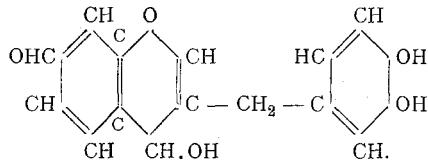
Die Formel des Brasileïns betreffend, möchte ich bemerken, dass nicht nur das von v. Kostanecki citirte Argument gegen die Chinonnatur für mich massgebend war. In meiner letzten Abhandlung wird man eine ganze Reihe anderer Wahrscheinlichkeitsbeweise dagegen finden. Ausserdem hat in diesem speciellen Falle der Terminus »Acetyliren« eine etwas modificirte

¹ Berl. Ber., XXXII, 1024.

Bedeutung insoferne, als das Brasileïn bisher immer mit Anhydrid unter Zuhilfenahme von Zinkstaub behandelt wurde.

Die Wichtigkeit des Studiums des Oxydationsproductes von Schall und Dralle habe ich in meiner letzten Abhandlung betont und dasselbe auch meinerseits in nahe Aussicht gestellt. Den kleinen Differenzen im Schmelzpunkt einzelner Fisetol-derivate lege ich, wie v. Kostanecki selbst, keinen grossen Werth bei. Hingegen vermisse ich die Angabe, ob die Herren Feuerstein und v. Kostanecki neben der Darstellungsweise des Oxydationsproductes auch die Ausbeute wesentlich verbessert haben. Es ist dies nicht unwichtig, weil die ursprüngliche Ausbeute von Schall und Dralle eine sehr schlechte war.

Das experimentelle Material v. Kostanecki's lässt übrigens ausser den beiden obgenannten Formeln noch eine ganze Reihe von Möglichkeiten zu. Man kann auch eine Formel mit einem alkoholischen Hydroxyl construiren, welche den Beobachtungen v. Kostanecki's vollkommen Genüge leistet, wie folgendes Beispiel beweisen soll:



Ich muss aber gleich hinzufügen, dass von meinem Standpunkte aus diese Formel ebenso wenig befriedigen kann, als die anderen bisher aufgestellten.

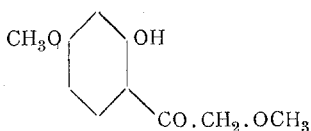
Ich möchte nur noch betonen, dass für mich vorläufig noch keine zwingenden Gründe zur Annahme des präformirten Pyronringes im Brasilin vorhanden sind, und dass dementsprechend noch andere Configurationen, welche bei der Oxydation den Körper von Schall und Dralle liefern können, berücksichtigt werden müssten.

Die Zeit zur Aufstellung einer vollkommen befriedigenden Formel des Brasileïns ist, wie mir scheint, noch nicht gekommen. Dazu bedarf es noch einer gründlichen, experimentell sicheren Feststellung bestimmter fundamentaler Thatsachen. Ich rechne dazu die Frage nach der Zahl der Hydroxyle im Brasileïn,

respective die Frage, ob das von mir dargestellte Acetyltrimethylbrasilein wirklich vom Brasilein derivirt oder nicht. Eine weitere sehr wichtige Frage ist die nach der Natur des Reductionsproductes des Brasileins. Endlich ist es noch nicht entschieden, ob die Bildung der Dehydrobrasilinäther durch die der Brasileinäther hindurchgeht oder nicht. Ohne directe oder indirecte sichere Ermittlung dieser und anderer Thatsachen ist die Aufklärung der Constitution des Brasilins auf analytischem Wege meiner Ansicht nach nicht gut möglich.

In dieser Richtung gedenke ich auch weiterhin mein Ziel unentwegt zu verfolgen, obwohl mir meine beschränkten Mittel es nicht erlauben, gleichen Schritt mit den Herren Perkin und v. Kostanecki einzuhalten.

Zum Schlusse muss ich einige Bemerkungen zur Geschichte des Fisetols mir erlauben. Feuerstein und Kostanecki haben einen Körper erhalten, der die Eigenschaften »des von Herzig (Monatshefte für Chemie, XII, 187) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin erhaltenen Fisetoldimethyläthers $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CO.CH_2.OCH_3)$ « besass, welcher Verbindung, wie Kostanecki und Tambor bewiesen haben, die Strukturformel



zukommt.«

Dieser der Publication wörtlich entnommene Satz bedarf wegen seiner theilweisen Kürze und etwas ungewöhnlichen Ausdrucksweise dringend einer Erläuterung. Wollte man daraus folgern, dass Kostanecki und Tambor die Constitution des Fisetoldimethyläthers aufgeklärt haben, so wäre dies ein grosser Irrthum. Richtig ist vielmehr, dass ich die Constitution dieses Körpers vollkommen richtig erkannt und bewiesen habe bis auf die Stellung der Seitenkette. Also Herzig hat nicht nur den Körper »erhalten«, sondern seine Erkenntniss so weit

gefördert, dass nur noch die Stellung der Seitenkette zu »beweisen« war. Der Beweis für die Stellung der Seitenkette wurde nun allerdings von Kostanecki und Tambor erbracht. Dabei muss aber noch bemerkt werden, dass der Ort für die Seitenkette schon vorher von Herzig aus der Constitution des Fisetins ganz richtig erschlossen worden war. Auf den richtigen Nachweis des bereits richtig erschlossenen Ortes der Seitenkette reducirt sich also das gesammte Verdienst von Kostanecki und Tambor bei der Aufklärung der Constitution des Fisetols, und man wird zugeben, dass in der Darstellung von Feuerstein und Kostanecki Licht und Schatten ungleich vertheilt sind.

Und nun zu den Belegen für die obigen Betrachtungen. Die wenn auch vielleicht zufällige, so doch überraschend consequente, mangelhafte Citirung meiner Arbeiten muss verwirrend auf die Leser wirken, und ich will daher auch in diesem Punkte Klarheit schaffen. Die Herren Fachgenossen werden vergebens in meiner von v. Kostanecki und Feuerstein citirten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, XII, 187) einzelne von diesen Autoren bezogene Angaben suchen, wie z. B. das Hydrazon des Fisetoldimethyläthers. Diese Verbindung findet sich beschrieben in einer Arbeit von Herzig und Smoluchowski, betitelt »Zur Constitution des Fisetols« (Monatshefte für Chemie, XIV, 39), welche nicht citirt wurde. In dieser Arbeit wurde die Constitution der Fisetoderivate bis auf die Stellung der Seitenkette vollkommen aufgeklärt und dabei als Endproduct bei der Oxydation des Diäthylfisetols eine Monoäthylresorcyssäure beschrieben. Für die entsprechende Resorcyssäure wurde ursprünglich von Herzig und Smoluchowski die Stellung $\text{COOH} : \overset{1}{\text{C}}\text{H} : \overset{2}{\text{C}}\text{OH}$ vermuthet. Herzig¹ hat dann aus der Constitution des Fisetins die richtige Stellung der Seitenkette im Diäthylfisetol und der Carboxylgruppe in der Monoäthylresorcyssäure erschlossen. Etwas später zeigten Kostanecki und Tambor,² dass diese

¹ Monatshefte für Chemie, XV, 683, November 1894. Auch diese Arbeit ist weder von Feuerstein und Kostanecki, noch von Kostanecki und Tambor citirt worden.

² Berl. Ber., XXVIII, 2302, Juli 1895.

Monoäthylresorcylsäure auch bei der Oxydation des Resaceto-phenonmonoäthyläthers entsteht, und damit war die Stellung $\overset{1}{\text{COOH}} : \overset{2}{\text{OH}} : \overset{4}{\text{OH}}$ bestätigt. Obwohl nun die Stellung in der Monoäthylresorcylsäure das tertium comparationis bildet, wird auch in der Arbeit von Kostanecki und Tambor consequent die bewusste Abhandlung von Herzig und Smoluchowski (Monatshefte für Chemie, XV, 39) nicht citirt, so dass nach den Citaten von Kostanecki und Tambor das eigentliche Substrat ihrer eigenen Arbeit in der Literatur nicht zu finden wäre.
