

Über Brasilin und Hämatoxylin

(VIII. Mitteilung)

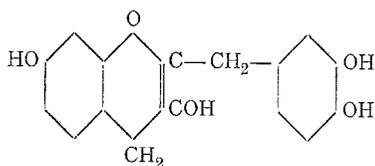
von

J. Herzig und **J. Pollak.**

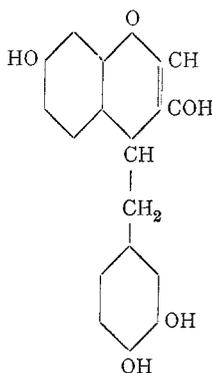
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Das Studium dieser Verbindungen hat, wie bekannt, in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht und ist bereits so weit gediehen, daß von einzelnen Forschern Konstitutionsformeln für dieselben aufgestellt worden sind. Es wird sich empfehlen, die chronologische Reihenfolge der bisher angegebenen Brasilinformeln festzulegen. Fast zu gleicher Zeit haben, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, Gilbody und Perkin¹ sowie Feuerstein und Kostanecki² den Pyronring im Brasilin angenommen und folgende Formelbilder (I und II) für dasselbe in Anspruch genommen:



I. Gilbody und Perkin.

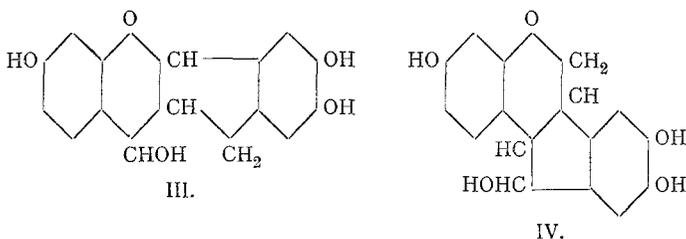


II. Feuerstein und Kostanecki.

¹ Proceed. Chem. Soc., 15, 75 (16. März 1899).

² Berl. Ber., XXXII, 1024 (30. März 1899).

Perkin hat dann im Verlaufe seiner weiteren Untersuchung zwei neue Schemata entworfen, während Kostanecki konsequent seine alte Formel aufrecht hält und alle bisherigen Resultate als Stütze für dieselbe verwertet. Die letzte von Perkin¹ stammende Formel ist folgende (III):



Kostanecki² diskutiert neuerdings zwar ein weiteres Schema (IV), welches aber nach seiner Ansicht das Tatsachenmaterial nicht besser darzustellen vermag als das ursprüngliche (II). Unser Standpunkt allen diesen Ausdrücken für die Konstitution des Brasilins gegenüber war bis jetzt immer der, daß wir uns mit keinem vollkommen befriedigt erklären konnten. Wir glauben gezeigt zu haben, daß die durch diese Formeln erklärten Reaktionen auch bei Anwendung anderer Ausdrücke plausibel erscheinen und wir³ haben schon vor Kostanecki unter anderen die neuerdings von ihm zur Diskussion gestellte Formel IV als Beispiel hierfür angeführt, ohne daß sie allen unseren Anforderungen entsprochen hätte. Andererseits gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die durch die bisherigen Ausdrücke nicht glatt und einfach erklärt werden können. Wir wollen unsere Bedenken, die in den bisherigen Publikationen enthalten sind, nicht erst wiederholen, aber wir müssen noch eine naheliegende Bemerkung machen. Die wiederholte Erklärung Kostanecki's, daß er »auf eine Besprechung der Äußerungen Herzig's über die Brasilinformel von Kostanecki und Feuerstein verzichtet«, ist ebenso bequem als belanglos. Letzteres deshalb, weil diese

¹ *Proceed. Chem. Soc.*, 17, 257 (1902).

² Kostanecki und Lampe, *Berl. Ber.*, XXXV, 1667 (1902); Buntrock, *Zeitschrift für Färberei und Textilchemie*, 1904, 3, 4.

³ *Monatshefte für Chemie*, XXIII, 166 (1902).

Einwände trotzdem doch so lange bestehen bleiben, als sie nicht widerlegt sind. Noch viel bequemer ist die spätere¹ Bemerkung, daß Herzig seine Bedenken selbst als nicht stichhaltig bezeichnet hat, und zwar um so mehr, als die Behauptung unrichtig ist. Die betreffende, aus der Chemikerzeitung² angeführte Stelle handelt gar nicht von den Zweifeln Herzig's oder Herzig und Pollak's, sondern betrifft nur die Beobachtung von Perkin in Bezug auf die Bildung der Metahemipinsäure bei der Oxydation der Brasilin- und Hämatoxylderivate. Durch diese Tatsache meinte Perkin seine erste Formel und die von Kostanecki und Feuerstein schlagend widerlegt zu haben und dies hat Herzig in dem Jahresberichte 1902 der Chemikerzeitung erwähnt, ohne die Möglichkeiten zu berücksichtigen, die das Entstehen der Metahemipinsäure auch nach dem Schema von Kostanecki und Feuerstein erklärlich machen. Diesen Umstand hat er im nächsten Bericht (1903) als eine Unterlassungssünde bezeichnet und daraus ist von Kostanecki konstruiert worden, daß Herzig selbst alle seine eigenen Bedenken als nicht stichhaltig bezeichnet habe. Es sei hiemit ein- für allemal erklärt, daß unsere Einwände für uns erst dann zu existieren aufhören, wenn wir, durch eigene oder die Arbeiten anderer Autoren besser belehrt, selbst dieselben aufgeben; jeder autoritäre Verzicht auf die Diskussion läßt uns ziemlich kalt, aber wir finden ihn in jeder Beziehung deplaciert.

Der Umstand, daß Kostanecki bisher auf die Erklärung der Oximbildung beim Trimethylbrasilon verzichtet hat, wird uns nicht abhalten, unsrerseits eine Ursache dafür zu suchen und vielleicht auch zu finden. Auch auf die Aufklärung der Nichtreduzierbarkeit des Brasileïns zu Brasilin hat Kostanecki bislang konsequent verzichtet. Dies hat uns nicht gehindert, die Reduktion anzustreben und sie bei den Acetylverbindungen zu erreichen, und es freut uns, konstatieren zu können, daß dadurch auch nach dem Ausspruche von Werner und Pfeiffer³ eine Lücke ausgefüllt wurde, indem es früher zweifelhaft war,

¹ Buntrock, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie. 904. 3, 4.

² 1903, p. 201.

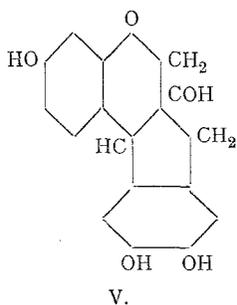
³ Chem. Zeitschrift, III, 390 und 420 (1904).

ob diese beiden Stoffe in der Beziehung eines Farbstoffes zu seinem Leukokörper stehen.

Überhaupt hat es uns einigermaßen beruhigt, in dem eben zitierten Artikel von Werner und Pfeiffer zu lesen, daß auch ihnen weder die Perkin'sche noch die Kostanecki'sche Formel der endgültige Ausdruck für die Konstitution des Brasilins zu sein scheint. Berücksichtigt man die Kühnheit der Konzeption Werner's, dann wird man unsere Beruhigung begreifen. Es kann wenigstens keine Schwerfälligkeit oder übertriebene Ängstlichkeit die Ursache unserer Bedenken sein.

Was übrigens die jetzt diskutierte, zuerst von uns aufgestellte Formel (IV) betrifft, so erklärt sie selbst nach Kostanecki das Tatsachenmaterial nicht besser als sein ursprüngliches Schema II. Das Formelbild IV verdient aber schon in dem Momente den Vorzug, als es die bisherigen Beobachtungen nur nicht schlechter erklärt. Es ist dabei nämlich zu bedenken, daß man zur Aufklärung aller Verhältnisse bei II immer wieder Ringschluß annehmen muß und daß dann infolgedessen stets Gebilde entstehen, welche sich aus IV ohne neue zyklische Bindung ableiten lassen. Dafür aber, daß bei diesen Vorgängen eine derartige Ringbildung eintritt, ist gar kein Beweis erbracht, ja es sind sogar einige nicht unwichtige Gründe von W. H. Perkin jr.¹ gegen diese Auffassung namhaft gemacht worden.

Wie wenig übrigens mit den bisher von Kostanecki, Perkin und uns, allerdings nur exempli causa, aufgestellten Formeln die mehr oder weniger wahrscheinlichen Eventualitäten erschöpft sind, beweist, daß in dem oben erwähnten



¹ Transactions of Chem. Soc., 81, 1009 (1902).

Artikel von Werner und Pfeiffer wieder eine neue Formel (V) von Pfeiffer für das Brasilin aufgestellt wurde.

Auch dieses Schema krankt an verschiedenen Übeln, aber wir wollen überhaupt jetzt keine ausführliche Diskussion der verschiedenen aufgestellten Formelbilder liefern, hingegen möchten wir den bei dieser Frage interessierten Fachgenossen folgendes zu erwägen geben. Berücksichtigt man die verschiedenen höchst merkwürdigen und komplizierten Reaktionen, die hier in Betracht kommen, so muß man an die Möglichkeit zahlreicher Tautomerien denken, ja es ist sogar a priori Stereoisomerie nicht auszuschließen. Eine Grenze zwischen Struktur- und Stereoisomerie kann nun aber, wenn nur das mehr oder weniger verschiedene Verhalten zweier isomerer Verbindungen bei einzelnen Reaktionen vorliegt, nicht ohneweiters gezogen werden.¹ Wir müssen deshalb auch den Ausspruch von Kostanecki und Lloyd,² daß die beiden Verbindungen $C_{16}H_6O(OH)_4$ nicht stereoisomer sein können, weil sie bei der Reduktion und Oxydation sich völlig verschieden verhalten, als nicht einwandfrei bezeichnen. Es ist nicht einzusehen, warum gerade diese beiden Vorgänge vom Raum unabhängig sein sollen. Wir halten es demgemäß für ganz gut möglich, daß der gesamte Komplex der über das Verhalten des Brasilins bekannten Tatsachen nur durch eine Reihe von Formeln wird erklärt werden können, welche untereinander im Verhältnisse der Tautomerie oder Stereoisomerie stehen werden.

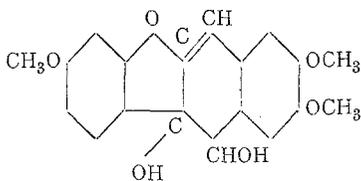
Zur Erreichung dieses endlichen Zieles erachten wir es für die wichtigste Aufgabe, möglichst viel sicheres experimentelles Material zu sammeln, keiner Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen und so die Lücken auszufüllen und alle Einwände und Bedenken zu beheben.

¹ Mit Rücksicht darauf haben wir auch seinerzeit eine Versuchsreihe zur Bestimmung der optischen Aktivität der Brasilinderivate unternommen, welche vorläufig an rein experimentellen Schwierigkeiten gescheitert ist. Wir konnten nachweisen, daß Acetyltrimethylbrasilin und Acetyltetramethylhämatoxylin aktiv sind und die Aktivität auch messend verfolgen. Bei den Brasilin- und Dehydroderivaten sind diese Messungen mangels eines geeigneten Lösungsmittels vorläufig nicht möglich.

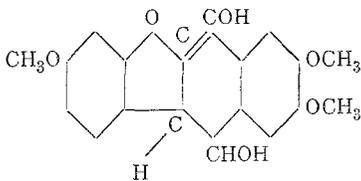
² Berl. Ber., XXXVI, 2194 (1903).

Wir wollen nun diejenigen Beobachtungen kurz skizzieren, welche seit unserer letzten Publikation von uns und unseren Mitarbeitern gemacht wurden.

Durch Behandeln von Trimethylbrasilon mit kalter konzentrierter Schwefelsäure konnten wir¹ eine isomere Verbindung erhalten und wir haben schon seinerzeit bemerkt, daß dieses Resultat der Auffassung von Kostanecki und Lloyd in Bezug auf die Konstitution der β -Dehydroderivate vorläufig nicht widerspricht, indem ja die neue Verbindung bereits ein Brasanderivat sein könnte (VI oder VII).

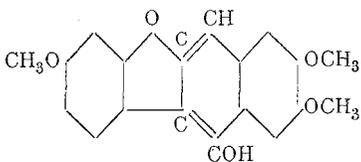


VI.

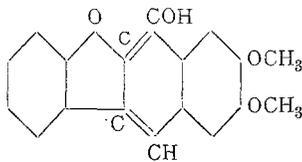


VII.

Durch Abspalten von Wasser würden diese Körper dann in das β -Dehydrotrimethylbrasilin übergehen, für welches bekanntlich Kostanecki die Konstitution VIII oder IX in Anspruch nimmt.



VIII.

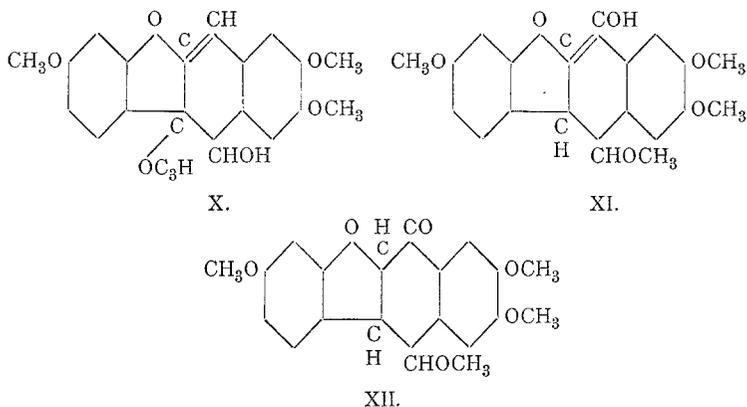


IX.

Ein endgültiges Urteil wollten wir l. c. noch nicht fällen und haben infolgedessen auch die Benennung der Substanz vorläufig unterlassen. Wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen ist, können die von Herrn Galitzenstein bis jetzt gewonnenen Resultate nicht als Stütze für die Kostanecki'sche Auffassung verwertet werden. Nach diesen Ergebnissen enthält nämlich die Verbindung eine sehr stark saure Hydroxylgruppe, welche sich ganz scharf titrieren und nach verschiedenen

Methoden alkylieren läßt, z. B. mit Alkohol und Salzsäure, mit Diazomethan, mit Kali und Jodmethyl.¹ Der so erhaltene Monomethyläther ist selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat weder acetylierbar, noch spaltet er Wasser ab. Er ist mit Alkali leicht verseifbar und liefert dabei den ursprünglichen Körper zurück. Eine Kontrolle dieser Versuche ist gegeben durch die Beobachtungen, welche Herr Fischer bei dem entsprechenden Umwandlungsprodukte des Tetramethylhämatoxylin gemacht hat, über die er seinerzeit berichten wird. Es soll aber schon jetzt hier betont werden, daß auch diese Abkömmlinge des Brasilins und Hämatoxylin sich in jeder Beziehung analog verhalten.

Der Umstand, daß der Methyläther mit Anhydrid und Natriumacetat kein Wasser mehr abspaltet, könnte unter Annahme obiger Formeln nur so erklärt werden, daß man die aus dem isomeren Trimethylbrasilon (VI oder VII) abspaltbare Hydroxylgruppe in unserer Verbindung als durch Alkylierung fixiert annimmt. Ist dies nun der Fall (X oder XI), so ist die Nichtacetylierbarkeit des noch vorhandenen Hydroxylrestes nach X gar nicht, nach XI nur durch Eintritt einer Tautomerie (XII) erklärlich.

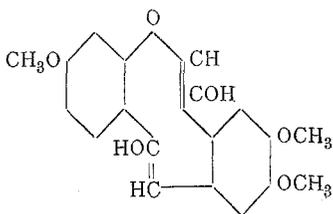


Warum tritt nun diese Tautomerie nicht auch bei dem β -Dehydrotrimethylbrasilin (IX) auf? Übrigens ist unter Annahme

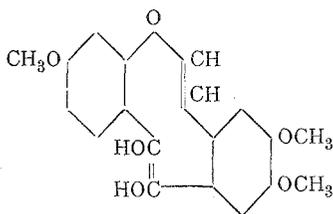
¹ Für die Bestimmung der Leitfähigkeit ist die Verbindung leider in Wasser zu wenig löslich.

der Formel XI für den Methyläther auch die starke Acidität der Hydroxylgruppe im Reste CHOH des Schemas VII der noch nicht alkylierten Verbindung nicht erklärlich.

In Übereinstimmung mit der Kostanecki'schen Auffassung der β -Dehydroderivate kann man für das Isomere des Trimethylbrasilons noch an eine Konfiguration denken, welche ein neungliedriges zyklisches Gebilde enthalten würde (XIII oder XIV).



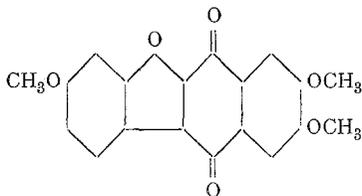
XIII.



XIV.

Gegen diese Ausdrücke können nun aber so ziemlich alle oben angeführten Argumente geltend gemacht werden. Inwieweit noch andere für unser Umwandlungsprodukt denkbare Formelbilder mit der Auffassung der β -Dehydroderivate als Brasanabkömmlinge, wenn auch gezwungen, vereinbar sind, möchten wir vorläufig dahingestellt sein lassen.

Bemerkenswert ist noch folgender Umstand. Durch Oxydation des β -Trimethyldehydrobrasilins mit Chromsäure in Eisessig haben Kostanecki und Lloyd¹ das 3,6',7'-Trimethoxybrasanchinon (XV) erhalten, welches als ein Naphtochinonderivat angesehen wurde.



XV.

Vergleicht man die oben erwähnten möglichen Formeln VI und VII unseres Umwandlungsproduktes mit denen des β -Dehy-

¹ Berl. Ber., XXXVI, 2200 (1903).

droderivates (VIII oder IX), so könnte man in beiden Fällen dasselbe Oxydationsprodukt (XV) oder wenigstens ein ähnliches, ebenfalls gefärbtes Chinon erwarten. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall, es konnte kein Chinon gefunden werden, obwohl das Trimethoxybrasanchinon schon durch die Farbe hätte auffallen müssen. Das Studium der Oxydation des Isomeren des Trimethylbrasilons ist allerdings noch nicht beendet, bisher konnte aber keine gefärbte Verbindung beobachtet werden. Dieses Argument mußte zwar erwähnt werden, aber es kann nicht stark ins Gewicht fallen, denn wir haben es hier mit teilweise hydrierten Ringen zu tun, welche sich bei der Oxydation anders verhalten könnten als die von Kostanecki in den β -Dehydroderivaten angenommenen nicht hydrierten Gebilde.

Vorläufig haben wir den Eindruck, als ob unsere Substanz zu einem anderen Typus gehören würde als das angebliche Oxytrimethoxybrasan von Kostanecki. Man könnte vielleicht auch an eine Carbonsäure denken, welche durch Wasserabspaltung in ein Keton umgewandelt wird, das seinerseits in die Enolform übergeht. Von den bisher aufgestellten Brasilinormeln ausgehend, lassen sich auch für diese Auffassung mehr oder weniger plausible Ausdrücke ableiten. Immerhin kann man diese Möglichkeit nur mit Vorsicht in Betracht ziehen und bedarf es hiefür jedenfalls noch weiterer Beweise. Eine Tatsache soll aber nicht verschwiegen werden, die man gegen diese Auffassung geltend machen könnte. Leitet man durch die alkalische Lösung unserer Substanz Kohlensäure, so scheidet sich dieselbe nach längerer Zeit wieder aus. Diese Ausscheidung ist aber nie eine quantitative, vielmehr bleibt je nach der Konzentration ein größerer oder geringerer Anteil gelöst und dieser läßt sich dann durch weiteres Durchleiten von Kohlensäure scheinbar nicht mehr ausfällen. Die durch Ansäuern gewonnene Verbindung ist mit der durch Kohlensäure gefällten sowie mit der ursprünglichen identisch. Die Bedeutung dieses ganzen Verhaltens darf aber nicht überschätzt werden. Reaktionen, wie die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Kali, die Fällbarkeit durch Kohlensäure, hängen offenbar von sehr vielen Faktoren ab und sind zur Konstitutions-

bestimmung nicht ohne jeden Vorbehalt zu verwenden. Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden. In der Literatur findet sich in der Tat eine Reihe hieher gehörender Beobachtungen.¹

Es sei noch bemerkt, daß die dem Trimethylbrasilon isomere Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat nicht reagiert, daß also bis jetzt kein dem Oxim der Zusammensetzung nach entsprechendes Produkt erhalten werden konnte.

Der Versuch zur Darstellung eines Oxims wurde auch beim α -Trimethyldehydrobrasilin mit negativem Erfolg an- gestellt. Die Bildung des Oxims scheint also nur auf das Tri- methylbrasilon und sein Nitroderivat beschränkt zu sein.

I. Über das Umwandlungsprodukt des Trimethyl- brasilons.

Von Eugen G. Galitzenstein.

Diese durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon in der Kälte erhaltene Verbindung² läßt sich, wie bereits erwähnt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurze Zeit (15 Minuten) kochen, ohne daß eine Einwirkung konstatiert werden kann. Nach dem Ausgießen in Wasser und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus Alkohol wurde dieselbe durch den Schmelzpunkt, Misch- schmelzpunkt und Analyse als unverändert erkannt.

0·1864 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4562 g Kohlensäure und 0·0930 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$
C	66·74	66·66
H	5·54	5·26

¹ Berl. Ber., III, 40 (1870); XV, 2385 (1882); XXVII, R. 766 (1894); Ann. Chem. Pharm., 185, 286 (1877); Jahresber., 1878, 517. Mit diesen Zitaten soll der Gegenstand keineswegs erschöpft werden.

² Berl. Ber., XXXVII, 631 (1904).

Wesentlich anders verläuft die Reaktion, wenn die Einwirkung längere Zeit vor sich geht. Man erhält dabei einen Körper, welcher durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als β -Acetyltrimethyldehydrobrasilin erkannt wurde.

0·1678 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3290 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$
OCH_3	25·87	25·41

Obwohl fast selbstverständlich, möge doch erwähnt werden, daß durch einen direkten Versuch die Überführbarkeit des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons in die β -Dehydroderivate bei längerer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure konstatiert werden konnte.

Verhalten gegen Alkalien.

Wie seinerzeit genau ermittelt,¹ ist das Trimethylbrasilon in Alkali unlöslich und liefert eine alkoholische Lösung desselben bei Gegenwart von Phenolphthalein in der Kälte schon mit den ersten Tropfen $\frac{1}{10}$ normalem Alkali Rotfärbung. Es löst sich warm nur in dem Maße in Alkali auf, als es dabei in die Dehydroverbindung übergeführt wird. Ganz anders verhält sich das Umwandlungsprodukt. Dasselbe löst sich in wässriger Lauge in der Kälte ohne jede Verfärbung auf und wird durch Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Es läßt sich sogar, wie folgender Versuch zeigt, mit Phenolphthalein als Indikator ganz scharf titrieren. 0·2695 g bei 100° getrockneter Substanz forderten $7\cdot9\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, entsprechend 0·0443 g KOH, während die Formel $C_{16}H_8O_2(OH)(OCH_3)_3$ für 1 KOH 0·0441 g KOH verlangt.

Bei dem entsprechenden aus Tetramethylhämatoxylin hergestellten Derivat hat Herr Fischer die Titration außer mit Phenolphthalein auch mit Lackmus als Indikator ausgeführt.

¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 174 (1902).

Das Ende der Reaktion war auch in diesem Falle, wenn auch nicht so scharf, so doch deutlich zu erkennen.

Leitet man in die alkalische Lösung des Umwandlungsproduktes Kohlensäure ein, so scheidet sich beim Eintritt der Neutralität die Substanz nicht aus, wohl aber beim weiteren, längeren Durchleiten von Kohlensäure. Diese Ausscheidung geht aber dann nicht quantitativ vor sich, sondern es bleibt ein mehr oder weniger großer Teil der Substanz gelöst, welcher durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden kann. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Jodmethyl entsteht glatt und in guter Ausbeute der Monomethyläther des Umwandlungsproduktes.

1 Molekel wurde mit 4 Molekeln Kali und 6 Molekeln Jodmethyl 8 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erwärmt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit kalter Kalilauge angerührt und dann mit Äther erschöpft. Der Äther hinterläßt eine weiße kristallinische Substanz, die, aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 82 bis 83° C. (unkorr.) zeigt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Stoffes ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1672 g Substanz gaben 0·4148 g Kohlensäure und 0·0851 g Wasser.
 II. 0·1572 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4202 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_4$
	I	II	
C.....	67·66	—	67·41
H.....	5·65	—	5·61
OCH ₃	—	35·28	34·83

Die Ausbeute betrug 70% der theoretisch geforderten Menge. Aus den alkalischen Laugen läßt sich durch Ansäuern die nichtalkylierte ursprüngliche Substanz wiedergewinnen.

Noch glatter und in relativ noch besserer Ausbeute bildet sich der Äther bei der Einwirkung von Diazomethan auf die ätherische Suspension des Umwandlungsproduktes. Die Reaktion geht quantitativ vor sich und der Methyläther bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers nahezu rein zurück.

Bei dem entsprechenden Hämatoxylinerivate hat Herr Fischer die Darstellung des Methyläthers nicht nur nach den soeben erwähnten zwei Methoden, sondern auch durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure bewerkstelligt.

Entsprechend dieser Darstellungsmethode, welche die starke Acidität der in Betracht kommenden Hydroxylgruppe anzeigt, läßt sich der so dargestellte Methyläther mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge ganz quantitativ verseifen. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes konnte die hierbei entstehende Verbindung als das ursprüngliche Umwandlungsprodukt erkannt werden.

Im Gegensatze zum ursprünglichen Körper bleibt der Methyläther, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes gezeigt hat, selbst bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollkommen unverändert. Es tritt also dabei keine Wasserabspaltung ein. Das Verhalten des Methyläthers gegen konzentrierte Schwefelsäure soll noch genauer untersucht werden.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß der Versuch zur Darstellung eines dem Trimethylbrasilonoxim analogen Körpers ein negatives Resultat ergeben hat. Dieser Versuch mußte angestellt werden mit Rücksicht auf den Umstand, daß bis jetzt für das Brasilonoxim keine Erklärung gefunden werden konnte und andererseits Baeyer und Villiger¹ bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Triphenylcarbinol einen stickstoffhaltigen Körper beobachtet haben. Man konnte daran denken, daß gewisse komplex wirkende Hydroxylreste mit Hydroxylamin reagieren. Beim Einhalten der von Herzig und Pollak für das Oxim des Trimethylbrasilons, des Nitrotrimethylbrasilons und des Tetramethylhämatoxylons gegebenen Verhältnisse liefert übrigens, wie ich mich überzeugen konnte, auch das Triphenylcarbinol ein rein negatives Resultat. Ebenso gibt beim analogen Vorgange auch das α -Trimethyldehydrobrasilin kein Oxim.

¹ Berl. Ber., XXXV, 3017 (1902).

II. Über die Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileins.

Von Eugen G. Galitzenstein.

Bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileins hatten Herzig und Pollak je nach der Art der Reduktion zwei Acetylprodukte erhalten, deren Analysen auf die Formel $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ respektive $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ hinweisen. Die Aufklärung dieser Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, weil die Darstellung der diesen Acetylderivaten zu Grunde liegenden Substanzen sich kompliziert gestaltet. Durch die bisherige Nichtdarstellbarkeit der Stammkörper kommt auch ein Moment der Unsicherheit in den gesamten analytischen Kalkül. Eine Verseifung mit Alkali ist wegen der Zersetzlichkeit im vorhinein ausgeschlossen und die Verseifung mit Schwefelsäure hatte beim Körper $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ ergeben, während die Substanz $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ ein schmieriges, amorphes Produkt lieferte. Ich habe nun das Studium der beiden Acetylivate neuerdings aufgenommen und konnte dabei die wertvolle Beobachtung machen, daß neben diesen Acetylprodukten auch Tetraacetylbrasilin entsteht, welche Tatsache bereits mitgeteilt wurde.¹ Das angestrebte Ziel, Darstellung der Stammsubstanzen dieser Acetylverbindungen, konnte bis jetzt zwar noch nicht erreicht werden, wohl aber ist es mir gelungen, einen gewissen Zusammenhang der beiden Acetylprodukte untereinander herzustellen.

Vorerst habe ich die Gewinnung des Triacetylderivates $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ bequemer zu gestalten gesucht. Dies gelingt folgendermaßen: 20 g Brasilein werden mit 20 g Natriumacetat und 150 g Zinkstaub innig vermischt und das Gemisch mit 400 g Essigsäureanhydrid am Rückfluß gekocht. Die anfangs dunkle Flüssigkeit hellt sich nach und nach auf. Nach 2 Stunden wird vom Zinkstaub heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene

¹ Berl. Ber., XXXVI, 3951 (1903).

kristallinische Masse wird bei 100° getrocknet und dann in Essigäther gelöst. Es scheidet sich das Triacetylderivat aus, welches durch Umkristallisieren aus Essigäther oder Alkohol gereinigt werden kann. Die Ausbeute betrug 40 bis 60% des angewandten Brasileins.

Wie schon Herzig und Pollak erwähnen, ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung sehr unscharf. Die Substanz beginnt sich bei 170° zu verfärben und schmilzt unter starker Bräunung bei 190 bis 194° C. (unkorr.). Trotz wiederholten Umkristallisierens konnte ich keinen besseren Schmelzpunkt erzielen.

0·2221 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5466 g Kohlensäure und 0·0904 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	67·11	67·00
H	4·52	4·56

Die Darstellung des bereits von Herzig und Pollak beschriebenen Sulfats habe ich folgendermaßen am besten bewerkstelligen können. Das Triacetylderivat wird mit der vierzigfachen Menge Eisessig überschichtet und das fünfzehnfache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Es geht hierbei unter Erwärmung in Lösung und alsbald erfolgt die Ausscheidung des schön kristallisierenden Sulfats. Nach dem Erkalten wird mit Eisessig verdünnt und der Niederschlag absitzen gelassen. Derselbe wird auf einem Büchnertrichter gesammelt und solange mit Eisessig nachgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigt.

0·2285 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4194 g Kohlensäure und 0·0778 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$
C	50·05	50·26
H	3·78	3·66

Mit Wasser oder mit einer Lösung von Natriumacetat zersetzt sich dieses Sulfat unter Bildung eines amorphen Körpers, der abgesaugt und gewaschen werden konnte. Die Analyse desselben ergab bis jetzt keine untereinander übereinstimmenden Zahlen, aber immerhin ist zu ersehen, daß weniger Sauerstoff vorhanden ist als im Brasileïn. Die Bestimmung der bei der Zersetzung entstehenden Schwefelsäure zeigt, daß dieselbe durch Wasser nahezu quantitativ abgespalten wird.

Das Sulfat liefert, auf gewöhnliche Weise (ohne Zinkstaub) acetyliert, direkt eine rötliche kristallinische Masse, welche, aus Essigäther oder Alkohol umkristallisiert, das Triacetyl-derivat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften entstehen läßt.

0·2255 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5526 g Kohlensäure und 0·0959 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	66·83	67·00
H	4·72	4·56

Dasselbe Resultat konnte ich bei gleichzeitiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub erzielen, nur war dabei das direkt aus dem Wasser sich abscheidende Produkt viel heller gefärbt und demzufolge leichter zu reinigen.

Durch die vorher besprochene Überführung des Sulfates $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ in das Triacetylderivat $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ ohne Anwendung eines Reduktionsmittels wird der Gedanke nahegelegt, daß die Stammsubstanz des Acetylderivates ($C_{16}H_{12}O_4$) von der des Sulfates ($C_{16}H_{12}O_5$) nicht um ein Atom Sauerstoff, sondern um ein Molekel Wasser verschieden ist ($C_{16}H_{12}O_4$ und $C_{16}H_{14}O_5$ oder $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_5$). So wenig durch diese Annahmen die Analysenzahlen geändert werden, so stimmen doch leider die bisher gefundenen Werte mit den Ausdrücken $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ und $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ besser überein, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

Triacetylverbindung.

	Gefunden					Berechnet für	
	Herzig und Pollak			Galitzenstein		$C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_2$	$C_{16}H_7O(OC_2H_3O)_3$
	I	II	III	IV	V		
C	66·76	67·06	66·93	66·83	67·11	67·00	67·34
H	4·60	4·07	4·45	4·72	4·52	4·56	4·08

Sulfat.

	Gefunden			Berechnet für	
	Herzig und Pollak		Galitzenstein	$C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$	$C_{16}H_{14}O_5 \cdot H_2SO_4$
	I	II	III		
C	50·18	49·96	50·05	50·26	50·00
H	3·77	3·78	3·78	3·66	4·16

Herzig und Pollak haben seinerzeit betont, daß ein Übergang vom Acetylprodukt $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_2$ zum Tetraacetylderivat $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ nicht ausführbar ist. Diesen Zusammenhang konnte ich nun durch die Reduktion und nachherige Acetylierung des Sulfates herstellen.

1 g Sulfat wurde mit 1 g Natriumacetat, 10 g Zinkstaub und 10 g Eisessig gekocht. Nachdem die Lösung ganz hell geworden (zirka $\frac{1}{2}$ Stunde), wird die zehnfache Menge Essigsäureanhydrid hinzugefügt und weiter gekocht. Vom Zinkstaub warm abgesaugt und ins Wasser gegossen, scheidet sich eine Substanz aus, welche, aus Eisessig umkristallisiert, eine Verbindung liefert, die den konstanten Schmelzpunkt 212 bis 214° C. (unkorr.) und auch sonst alle Eigenschaften des Tetraacetylderivates besitzt. Der Mischschmelzpunkt wurde auch bei 212 bis 214° beobachtet.

0·1831 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4419 g Kohlensäure und 0·0780 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$
C	65·82	66·05
H	4·73	4·58

Die Darstellung der Stammsubstanz des Tetraacetyl-derivates wollte mir bis jetzt trotz wiederholter Versuche nicht gelingen. Beim Verseifen mit gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung und nachheriger Behandlung mit schwefliger Säure erhält man eine amorphe gelbliche Substanz, welche keine konstanten Zahlen liefert und sich in Alkali fast farblos löst. Nach und nach bekommt diese Lösung einen rötlichen Stich und wird nach kurzer Zeit, namentlich beim Erwärmen, ganz rot.

Daß die gesuchte Stammsubstanz vorliegt, ist daraus ersichtlich, daß beim gewöhnlichen Acetylieren des Produktes ohne Zinkstaub das Tetraacetylderivat entsteht.

Die Untersuchung der Acetylderivate wird trotz der experimentellen Schwierigkeiten fortgesetzt und soll auch das Iso-brasileinsulfat von Hummel und Perkin¹ in den Kreis der Studien gezogen werden.

III. Über Dinitrotetramethylhämatoxylon.

Von Br. Vouk.

Über diese mit Rücksicht auf ihren Abbau wichtige Verbindung möchte ich noch einige, die bisherigen Angaben² ergänzende Tatsachen mitteilen.

Bei einer kleinen Modifikation der Nitrierungsmethode von Gilbody und W. H. Perkin³ entsteht bekanntlich ein Dinitrotetramethylhämatoxylon, während Perkin selbst ein Mononitroderivat herstellen konnte und beim Trimethylbrasilon auch nach dem modifizierten Verfahren nur ein Mononitroderivat sich bildet.

Sehr bemerkenswert ist zunächst die Beobachtung, daß das Dinitrotetramethylhämatoxylon sich mit Essigsäureanhydrid im Gegensatz zum Mononitrotrimethylbrasilon nicht acetylieren läßt. Der Versuch ist zweimal (eine Viertelstunde respektive eine Stunde gekocht) gemacht und dabei immer unveränderte

¹ Berl. Ber., XV, 2339 (1882).

² Berl. Ber., XXXVI, 398 (1903).

³ Proceedings Chem. Soc., 15, 27 (1899).

Substanz wieder erhalten worden. Abgesehen vom Schmelzpunkt ist dies am deutlichsten aus der Methoxylbestimmung zu ersehen.

I. 0·2100 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4092 g Jodsilber.

II. 0·2670 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5194 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$	$C_{20}H_{19}O_{11}N_2(OC_2H_5O)$
OCH_3	25·72	25·67	25·83	23·75

Zur größeren Sicherheit wurde auch der von Perkin beim Nitrotrimethylbrasilon ausgeführte Versuch wiederholt, wobei es sich zeigte, daß auch ohne Natriumacetat schon ein sehr kurzes Aufkochen (5 Minuten) genügt, um Acetylierung zu bewirken. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes (150 bis 153° C., Perkin 150 bis 155° C.) sowie die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz beweisen das Vorhandensein des Acetylderivates des Nitrotrimethylbrasilons.

0·2550 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4053 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{18}O_8N(OC_2H_5O)$	$C_{19}H_{19}O_9N$
OCH_3	20·98	20·80	22·96

Zur Ergänzung dieser vielleicht nicht unwichtigen Beobachtung wäre ein Versuch mit dem Mononitrotetramethylhämatoxylin dringend geboten. Derselbe soll seinerzeit nachgetragen werden. Ebenso soll auch die Bildung von Oximen aus dem Mono- und Dinitrotetramethylhämatoxylin versucht werden.

Zersetzung des Dinitrotetramethylhämatoxylons mit Ätzkali.

Die bei der Zersetzung mit Kalilauge entstehenden Verbindungen sind schon l. c. kurz erwähnt. Es soll nun hier die ausführliche Beschreibung des Versuches folgen. 15 g Dinitroprodukt wurden mit 50 cm^3 Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann mit 125 cm^3 50prozentiger Kalilösung versetzt.

Nach zweistündigem Stehen in der Kälte verschwindet die Purpurfarbe und der entstandene braune Niederschlag wird von der alkalischen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3·5 g. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, wobei zwei Drittel der Substanz in Lösung gehen, während ein Drittel ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol Unlösliche scheidet sich beim wiederholten Umkristallisieren aus siedendem Toluol in Form schöner, gelblicher Kristalle aus, die konstant bei 205 bis 206° C. (unkorr.) schmelzen.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1788 g Substanz gaben 0·3605 g Kohlensäure und 0·0781 g Wasser.
 II. 0·3964 g Substanz gaben bei 17° C. und 744 mm 24·5 cm³ trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₉ H ₁₀ O ₄ N) ₂
	I	II	
C	54·98	—	55·10
H	4·85	—	5·10
N	—	7·15	7·14

Das in Alkohol Lösliche wird mit Tierkohle behandelt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich gelbe Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 118 bis 120° C. (unkorr.) aus. Auch diese Verbindung wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

- I. 0·2118 g Substanz gaben 0·4231 g Kohlensäure und 0·1062 g Wasser.
 II. 0·1969 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4712 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₅ O ₂ N(OCH ₃) ₂
	I	II	
C	54·48	—	54·82
H	5·57	—	5·58
OCH ₃	—	31·58	31·47

Die beobachteten Schmelzpunkte und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel in Bezug auf die Identität der von mir erhaltenen Zersetzungsprodukte mit den

von Perkin¹ sowie Kostanecki² beschriebenen Substanzen, nämlich 6-Nitrohomoveratrol (Schmelzpunkt 118 bis 120°) und 4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-Dinitrodibenzyl (Schmelzpunkt 205°).

Die braune, alkalische, von dem kaliunlöslichen Teile getrennte Lösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure einen nicht beträchtlichen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag ab. Die Flüssigkeit wird mitsamt der Ausscheidung ausgeäthert, der Äther gut gewaschen und abdestilliert. Man erhält hiebei ein mit braunroten, harzigen Substanzen verunreinigtes kristallinisches Produkt, welches durch Anrühren mit wenig Eisessig und Absaugen gereinigt wurde. Um aus den schmierigen essigsauen Laugen die gelösten Anteile noch ziemlich rein zu gewinnen, werden dieselben stark eingeeengt, in Kali aufgenommen, durch Sättigen mit Kohlensäure gefällt und nachher ausgeäthert. Dabei geht der größte Teil der harzigen Verunreinigungen in den Äther, während die so gereinigte Substanz in der Bicarbonatlösung bleibt, aus welcher sie durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden kann. Beim Umkristallisieren aus siedendem Eisessig erhält man die Verbindung in Form gelblicher, seidenglänzender, leichter Nadeln, welche konstant bei 215 bis 217° C. (unkorr.) schmelzen und beim weiteren Erhitzen sich zersetzen. Aus 35 g Dinitrotetramethylhämatoxyton konnten 7 g dieses Körpers erhalten werden.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

- I. 0·2040 g Substanz gaben 0·3811 g Kohlensäure und 0·0800 g Wasser.
- II. 0·2238 g Substanz gaben 0·4208 g Kohlensäure und 0·0885 g Wasser.
- III. 0·2170 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3935 g Jodsilber.
- IV. 0·2311 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4243 g Jodsilber.

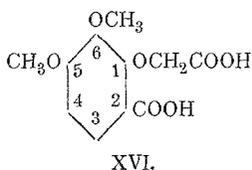
In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_6O_5(OCH_3)_2$
	I	II	III	IV	
C	50·94	51·27	—	—	51·56
H	4·35	4·39	—	—	4·68
OCH_3	—	—	23·93	24·23	24·21

¹ Proceed. Chem. Soc., 18, 147 (1902).

² Berl. Ber., XXXV, 1675 (1902).

Wie dies der Schmelzpunkt und das Resultat der Analyse zeigen, ist diese Verbindung mit der von W. H. Perkin und Yates¹ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Tetramethylhämatoxylon erhaltenen 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure (XVI) zweifellos identisch.



Die noch vorhandene Menge dieser Säure wurde zur besseren Charakterisierung in den Ester umgewandelt. Das neutrale Ammoniumsalz wird mit Silbernitratlösung gefällt und das im Vakuum getrocknete Silbersalz mit Methylalkohol angerührt und mit Jodmethyl am Wasserbad einige Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Jodmethyls wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt eine dickflüssige Substanz, welche beim Rühren mit einem Glasstabe allmählich erstarrt. Aus Benzol umkristallisiert erhält man weiße Kristalle, die bei 84 bis 87° C. (unkorr.) konstant schmelzen. Die vakuumtrockene Substanz wurde der Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1549 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5041 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$
OCH_3	42·95	43·66

Der neutrale Ester wurde mit Kali verseift und auf diese Weise wieder die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 215 bis 217° C. (unkorr.) zurückerhalten. Dieselbe schied sich jedoch jetzt rein weiß aus.

Was nun die Ausbeute an den Abbauprodukten betrifft, so ist dieselbe bei allen Versuchen, die ausgeführt wurden, an

¹ J. Chem. Soc., 81, 241 (1902).

beiden Resten sehr nahe, aber nie mehr als 50%. In Bezug auf die Menge der Zersetzungsprodukte des Mononitrotrimethylbrasilons konnten wir weder bei Perkin noch bei Kostanecki Angaben finden, wohl aber konnte sich Herr Galitzenstein bei Wiederholung dieses Versuches überzeugen, daß die Ausbeute wesentlich besser ist. Allerdings entstehen auch beim Nitrotrimethylbrasilon schmierige Massen, aber dieselben scheinen ein Zwischenprodukt darzustellen, da sie beim weiteren Behandeln neuerlich die Zersetzungsprodukte liefern. Inwieweit auch hier in unserem Falle die amorphen Massen ähnliche Eigenschaften besitzen, soll noch genauer untersucht werden.
