

Über Brasilin und Hämatoxylin

(IX. Mitteilung)

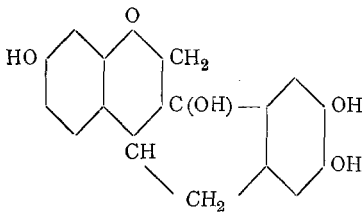
von

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

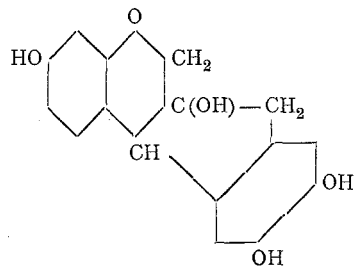
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1906.)

Das von uns konstatierte Verhalten¹ des Trimethylbrasilons, respektive Tetramethylhämatoxylons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin hat uns zu dem Schlusse geführt, daß wir jeder Strukturformel des Brasilins, welche die Ketonatur des Trimethylbrasilons möglich macht, den Vorzug geben, wenn sie sonst keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bietet. Wir haben auch schon angekündigt, daß wir uns in der letzten Zeit mit der Verifizierung eines bisher nicht in Betracht gezogenen Schemas (I) für das Brasilin befassen. Dieses ist dem von Pfeiffer² aufgestellten (II) ähnlich aufgebaut, bietet aber gegen dasselbe gewisse Vorteile.



I.

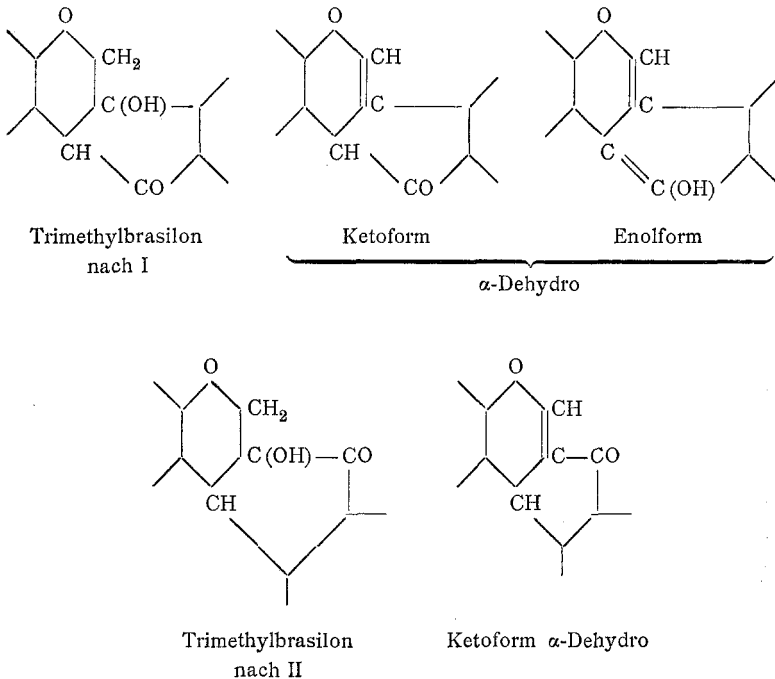


II.

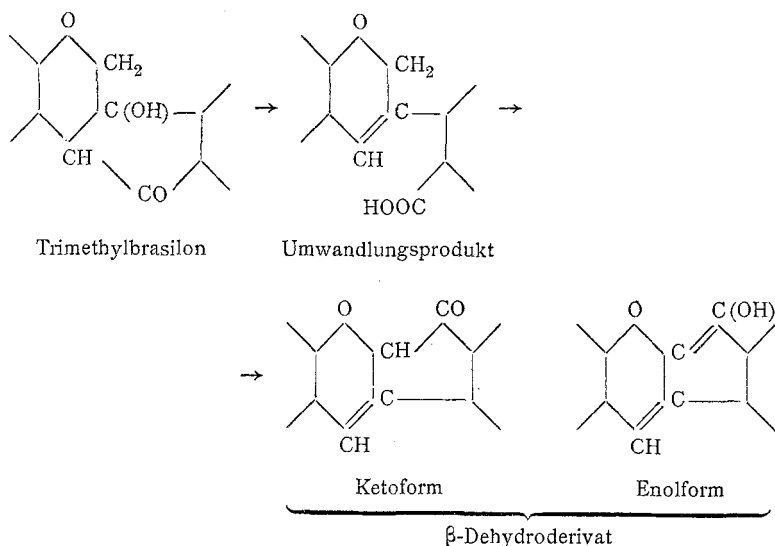
¹ Berl. Ber., 36, 398 und 3714 (1903); 38, 2166 (1905); 39, 265 (1906).

² Chem. Zeitschr., 3, 390 und 420 (1904).

Beispielsweise ist beim Übergange des Trimethylbrasilon in die α -Dehydroverbindung ein orthoständiges Wasserstoffatom vorhanden, welches die Bildung der Enolform plausibel macht, während dies nach Pfeiffer nicht so einfach erklärt werden kann.



Der Ausdruck I erklärt, wie schon seinerzeit bemerkt, sonst mehr oder weniger glatt so ziemlich alle bis jetzt bekannten Tatsachen. Ohne sämtliche bei den Zersetzungen in Betracht kommenden Formelbilder hier anführen zu wollen, möchten wir aber doch hervorheben, daß sich für das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilon eine Formel ableiten läßt, welche mit allen Eigenschaften desselben in gutem Einklange steht, und daß bei dieser Konfiguration der Äther, respektive Ester desselben, wie tatsächlich beobachtet, kein Wasser abspalten und infolgedessen kein β -Dehydrotrimethylbrasilin mehr liefern kann.



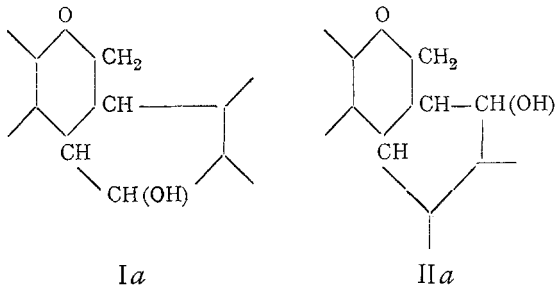
Bei der Formel II von Pfeiffer kann man wohl für das Umwandlungsprodukt einen Ausdruck mit einer Carboxylgruppe ableiten, aber man erhält dann für das β -Dehydroderivat wieder eine Ketoform ohne benachbartes Wasserstoffatom, so daß die Erklärung der Enolisierung Schwierigkeiten macht.

Gegen beide eben diskutierten Ausdrücke läßt sich aber ein unserer Ansicht nach sehr gewichtiger Umstand geltend machen. Wie wir seinerzeit¹ hervorgehoben haben, sprechen alle Tatsachen dafür, daß beim Übergange des Trimethylbrasilins in Trimethylbrasilon die freie, alkoholisch reagierende Hydroxylgruppe beteiligt ist. Trimethylbrasilin liefert sehr leicht Trimethylbrasilon, beim leicht verseifbaren Acetyltrimethylbrasilin geht die Reaktion qualitativ und quantitativ schon viel schlechter, während es uns beim Tetramethylbrasilin nicht gelungen war, ein brasilonähnliches Derivat zu erhalten. Inzwischen konnten wir bequemere Methoden zur Darstellung des Tetramethylbrasilins finden. Dieselben beruhen auf der Einwirkung von Diazomethan oder noch besser und billiger von Kali und Dimethylsulfat auf das Trimethylbrasilin

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 165 (1902).

und sollen seinerzeit ausführlich mitgeteilt werden. Die bei diesem Anlasse neuerlich angestellten Oxydationsversuche haben zum gleichen negativen Resultate geführt.

Diesem Einwande kann man übrigens in beiden Fällen durch eine kleine Modifikation der obigen Schemata (I und II) Rechnung tragen, so daß sie dann im Sinne von *Ia* und *IIa* aufgebaut sein würden.



Diese Formelbilder erklären die Eigenschaften des Brasilins so gut wie die ursprünglichen Ausdrücke und können bei der Oxydation zu den oben skizzierten Formeln für das Trimethylbrasilon führen.

Das von uns bevorzugte Schema *Ia* stellen wir hiemit zur Diskussion und werden in der Folge trachten, entweder es noch besser zu stützen oder ein besseres an seine Stelle zu setzen.

Zunächst möchten wir nun die von uns in der letzten Zeit¹ mitgeteilten Tatsachen über die Bildung pyrazolinartiger Verbindungen aus Trimethylbrasilon und Tetramethylhämatoxylon dahin ergänzen, daß auch das Derivat des Tetramethylhämatoxylons sich reduzierend acetylieren läßt unter Bildung der analogen Verbindung $C_{24}H_{16}N_2O_2(OCH_3)_4$.

Gleiche Teile des Pyrazolinderivates und geschmolzenen Natriumacetates werden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht. Die gelbe Flüssigkeit nimmt beim Hinzufügen von Zinkstaub nach kurzer Zeit eine hellere Farbe an und wird schließlich durch weiteres Kochen nahezu

¹ Berl. Ber., 38, 2166 (1905); 39, 265 (1906).

vollkommen farblos. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub und Ausfällen mit Wasser resultiert eine Verbindung, welche, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 188 bis 192° C. (unkorr.) liefert. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Daten:

- I. 0·2326 g Substanz gaben 0·5875 g Kohlensäure und 0·1170 g Wasser.
 II. 0·1332 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2631 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{24}H_{16}N_2O_3(OCH_3)_4$
C	68·88	—	68·85
H	5·58	—	5·73
OCH ₃	—	26·09	25·40

Es sollen nun diejenigen experimentellen Tatsachen folgen, die zum Teile für die Ermittlung der Konstitution des Brasilins und Hämotoxylics vorläufig nicht verwendbar sind, zum Teil auch in den früheren Publikationen schon gestreift wurden, ohne daß sie aber mitgeteilt worden wären.

So haben wir die Darstellung des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons bereits erwähnt, den Körper beschrieben und nachgewiesen, daß bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur mehr β -Acetyltrimethyldehydrobrasilin entsteht. Bei der Publikation und Diskussion der Eigenschaften dieses Umwandlungsproduktes¹ konnten wir hervorheben, daß eine Kontrolle dieser Versuche in dem ganz analogen Verhalten des entsprechenden Derivates beim Hämotoxylin gegeben ist und daß darüber seinerzeit Herr Fischer berichten wird. Dies soll nun geschehen.

I. Über das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylics.

Von Robert Fischer.

Das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons unterscheidet sich, wie bereits von Galitzenstein konstatiert, vom Trimethylbrasilon ganz besonders durch sein Verhalten gegen

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 871 (1904).

Alkali; während das Trimethylbrasilon in Alkali unlöslich ist und nur in dem Maße sich in diesem Solvens löst, als es in Trimethyldehydrobrasilin übergeht, enthält das Umwandlungsprodukt eine stark saure Hydroxylgruppe, die sich scharf titrieren läßt. Außerdem liefert das Trimethylbrasilon beim Alkylieren in alkalischer Lösung, wie nach seinem Verhalten vorauszusehen war, Äther der Dehydroderivate (α und γ), während sich aus dem Umwandlungsprodukt auf diesem Wege ohne jede Wasserabschaltung dessen Methyläther darstellen ließ. Kommen Alkylierungsmethoden, die nicht alkalische Lösungen voraussetzen, in Anwendung, so verhält sich das Trimethylbrasilon ganz inaktiv, während beim Umwandlungsprodukt auch dann Äther entstehen; so konnte Galitzenstein den Methyläther des letzteren durch Einwirkung von Diazomethan darstellen. Das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons reagiert nun in jeder Beziehung vollkommen analog, wie weiter unten auseinandergesetzt werden soll, und ist es mir außerdem gelungen, dieses Beobachtungsmaterial dadurch zu erweitern, daß ich den Methyläther auch durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure gewonnen habe.

Verhalten gegen Alkali. Die Verbindung löst sich in wässriger Lauge bereits in der Kälte ohne jede Verfärbung und kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Es war möglich, scharfe Titrations auszuführen, wobei als Indikatoren sowohl Phenolphthaleïn als auch Lackmus verwendet werden konnten.

- I. 0·1985 g, bei 100° getrocknet, wurden in 100 cm³ möglichst säurefreien Alkohols gelöst. Es wurden 5·4 cm³ einer n_{10}^{20} Kalilauge verbraucht, entsprechend 0·0302 g Ätzkali, während die Formel C₁₆H₈O₃(OCH₃)₄ für 1 KOH 0·0298 g Ätzkali verlangt.
- II. Für 0·2888 g Substanz wurden 7·7 cm³ n_{10}^{20} Kalilauge gebraucht, entsprechend 0·0431 g Ätzkali. Berechnet wie oben 0·0435 g Ätzkali.
- III. Für 0·2888 g Substanz wurden 7·4 cm³ n_{10}^{20} Kalilauge, entsprechend 0·0414 g Ätzkali verbraucht. Berechnet wie oben 0·0435 g Ätzkali.

Als Indikator diente beim Versuche I und II Phenolphthaleïn, beim Versuche III Lackmus. Das Ende der Reaktion war auch bei III zwar weniger scharf, aber doch deutlich zu erkennen.

Methyläther. Versuch I. 5 g des Umwandlungsproduktes wurden mit einer Lösung von 4 g Ätzkali in zirka 150 cm^3 Alkohol versetzt und mit 12·5 g Jodmethyl 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde bis zur Trockene abdestilliert, der Rückstand mit kalter Kalilauge versetzt und ausgeäthert. Aus dem Äther erhält man einen weißen, in Nadeln kristallisierenden Körper, der, aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 99 bis 101° C. (unkorr.) aufweist. (Aus 5 g wurden 4 g Methyläther erhalten.) Säuert man die alkalischen Laugen an, so kann man noch außerdem unveränderte Substanz wiedergewinnen.

Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

- I. 0·1958 g Substanz gaben 0·4693 g Kohlensäure und 0·0957 g Wasser.
- II. 0·2041 g Substanz gaben 0·4847 g Kohlensäure und 0·1011 g Wasser.
- III. 0·2040 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6211 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$
C	65·36	64·76	—	65·28
H	5·43	5·50	—	5·69
OCH ₃	—	—	40·21	40·15

Versuch II. Die Substanz wurde mit der 50fachen Menge Methylalkohol versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, hierauf aufgekocht und der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dann ausgeäthert. Man erhält einen weißen kristallisierten Körper, der, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt bei 99 bis 102° C. (unkorr.) zeigt. Mischschmelzpunkt mit dem nach I dargestellten Äther 99 bis 102° C.

Der Methyläther konnte leicht verseift werden. 2 g deselben wurden mit 5 g Ätzkali, 50 cm^3 Alkohol und 50 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Mit Äther ausgeschüttelt und aus Alkohol umkristallisiert, resultierte ein Körper von konstantem Schmelzpunkte 169 bis

171° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit dem Umwandlungsprodukte 168 bis 170° C. (unkorr.).

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

0·1948 g Substanz geben 0·4597 g Kohlensäure und 0·0900 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_3(OCH_2)_4$
C	64·36	64·51
H	5·13	5·37

Die Ausbeute an dem Verseifungsprodukt ist nahezu quantitativ.

Auch bei diesem Umwandlungsprodukt erweist sich der Äther bei der Acetylierung sehr resistent und liefert kein Dehydroderivat.

Der Methyläther wurde mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und 4 Stunden gekocht, die Lösung hierauf in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 98 bis 101° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit Methyläther 99 bis 101° C. (unkorr.).

Diese im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0·2225 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6700 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_7O_2(OCH_2)_5$
OCH ₃	39·77	40·15

Auch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Methyläther wurde versucht. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden. Der Methyläther, in Alkohol suspendiert und mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte unterschichtet, liefert an der Trennungszone sofortige Rotfärbung, die beim Mischen rasch verschwindet. Versetzt man diese farblose Lösung mit Wasser und schüttelt mit Äther aus,

so zeigt der Schmelz- und Mischschmelzpunkt des erhaltenen Körpers die Anwesenheit des nicht verseiften Methyläthers an. Versetzt man die Suspension der Substanz in Alkohol so lange mit Schwefelsäure, bis eine bleibende, beim Mischen nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt, so wird diese gefärbte Lösung selbst nach 10 Minuten durch Zusatz von Alkohol wieder vollkommen entfärbt. Die farblose Lösung enthält aber in diesem Falle, wie ich mich sowohl direkt als auch durch Acetylierung überzeugen konnte, bereits β -Dehydrotetramethylhämatoxylin. Daraus kann geschlossen werden, daß sowohl der Methyläther des Umwandlungsproduktes als auch das β -Dehydrotetramethylhämatoxylin gefärbte, durch Alkohol leicht dissoziierbare Sulfate liefern und daß weiterhin bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure, wie zu erwarten, Verseifung des Äthers erfolgt.

Verhalten gegen Hydroxylamin. Im Anschluß an die bisherigen Versuche, die gezeigt haben, daß die Oximbildung auf das Trimethylbrasilon und dessen Nitroderivat sowie auf das Tetramethylhämatoxylin beschränkt ist, habe ich auch das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons in dieser Richtung untersucht. Das Resultat war vollkommen negativ.

Die Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat (in wenig Wasser gelöst) versetzt und einige Zeit erwärmt. Das Produkt lieferte dann beim Umkristallisieren aus Alkohol schöne weiße Nadeln. Schmelzpunkt 169 bis 171° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 166 bis 170° C. (unkorr.). Zur größeren Sicherheit wurde noch eine Analyse ausgeführt.

0·2143 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5038 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$
C	64·11	64·51
H	5·19	5·37

Verhalten gegen Phenylhydrazin. Mit Rücksicht auf die an anderer Stelle bereits publizierten Resultate wurde das

Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons in Angriff genommen, und zwar von zwei Gesichtspunkten ausgehend. Obwohl bei der Natur dieses Umwandlungsproduktes sehr unwahrscheinlich, war es fürs erste immerhin doch denkbar, daß ein Hydrazon oder ein diesem ähnliches Derivat entstehen könnte. Der zweite Gesichtspunkt schien aussichtsreicher und ging von folgenden Erwägungen aus. Das Tetramethylhämatoxylon ist, wie bekannt, gegen reduzierende Agenzien nicht indifferent, aber bei der Reduktion entstehen amorphe, schmierige, nicht gut zu reinigende Produkte. Nachdem nun bei der Reduktion mittels Phenylhydrazin im Falle des Tetramethylhämatoxylons ein schön kristallisierter, wenn auch schwierig zu reinigender Körper (Desoxytetramethylhämatoxylon) entsteht, konnte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit beim Umwandlungsprodukte, wenn es überhaupt reduzierbar ist, ein ähnliches Resultat erwartet werden. Die Versuche, welche von Herrn Mayrhofer angestellt wurden, haben aber leider gezeigt, daß das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons nicht nur gegen Phenylhydrazin, sondern auch gegen jede Art von Reduktionsmitteln sich resistent erweist, so daß man in allen Fällen die ursprüngliche Substanz leicht wiedergewinnen und als solche charakterisieren konnte.

Ein Teil des Umwandlungsproduktes des Tetramethylhämatoxylons mit der doppelten Menge Phenylhydrazin und Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht, lieferte nach Eingießen in salzsaures Wasser, Absaugen und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Körper von weißer Farbe und dem Schmelzpunkte 160 bis 163° C. (unkorr.). Auf Grund der Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkte des Ausgangsproduktes kann die Substanz als unverändert bezeichnet werden.

Zu dem gleichen Ergebnisse führte auch ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub. Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil des Umwandlungsproduktes auf dem Drahtnetz in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und mit Zinkstaub unter weiterem Kochen behandelt. Die in Wasser gegossene Lösung schied einen Körper aus, der, aus Alkohol unter Anwendung von

Tierkohle umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 169 bis 170° C. (unkorr.) zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit der ursprünglichen Substanz lag bei 164 bis 168° C. (unkorr.), wodurch es festgestellt erschien, daß auch hier keine Veränderung eingetreten war.

II. Über die optische Aktivität der Brasilin- und Hämatoxylderivate.

Von Wolfgang Kluger.

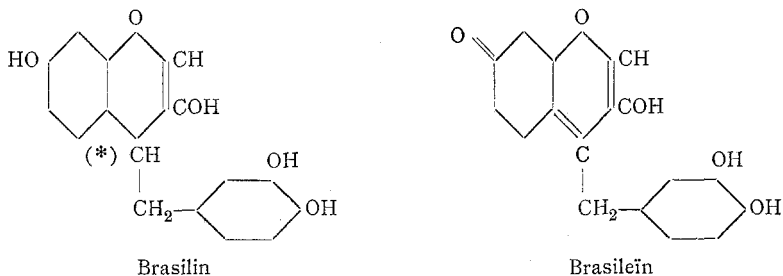
Wie schon seinerzeit¹ berichtet, ist eine Versuchsreihe zur Bestimmung der optischen Aktivität dieser Derivate in Angriff genommen worden in der Erwartung, dadurch vielleicht einzelne Schlüsse rein strukturchemischer Natur zu ermöglichen. Es wurde auch bei dieser Gelegenheit schon mitgeteilt, daß das Acetyltrimethylbrasilin sowie das Acetyltetramethylhämatoxylin sich als optisch aktiv erwiesen haben. Dieses Resultat war mit Rücksicht auf die Aktivität des Brasilins und Hämatoxylin zu erwarten. Die experimentellen Daten mögen nun hier folgen.

- I. 1·0008 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 100 *cm*³ Eisessig drehen bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 2° 34' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 128^{\circ} 14'$.
- II. 1·0008 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 100 *cm*³ Eisessig drehen bei 20° C. im 1 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 1° 17' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 128^{\circ} 14'$.
- III. 0·4330 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 50 *cm*³ Eisessig drehen bei 22° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 2° 10' 51'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 125^{\circ} 54' 50''$.
- IV. 1·0111 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 3 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 4° 37' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 152^{\circ} 11' 54''$.
- V. 1·0111 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 3° 5' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 152^{\circ} 11' 54''$.
- VI. 0·7018 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationssebene um 2° 7' 34'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 151^{\circ} 28' 32''$.

In einem speziellen Falle, der auf Anregung von Herrn Pfeiffer-Zürich untersucht wurde, ist es nach Versuchen des

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 875 (1904).

Herrn R. Fischer auch gelungen, strukturchemische Verhältnisse aus der Aktivität zu erschließen. Über diese Untersuchung ist auch schon sehr kurz referiert worden.¹ In der von v. Kostanecki und Feuerstein aufgestellten Brasilin-formel tritt nämlich nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom [mit (*) bezeichnet] auf, dessen Asymmetrie beim Übergang in Brasileïn verschwindet.



Würde also Brasileïn oder das durch die reduzierende Acetylierung daraus entstandene Tetraacetylbrasilin als optisch aktiv erkannt werden, so wäre damit die Unrichtigkeit der obigen Formel sehr wahrscheinlich gemacht. Es ergab sich nun, daß das direkt aus Brasilin dargestellte und das durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns gewonnene Tetraacetylbrasilin gleich stark aktiv sind, wie dies folgende Versuche zeigen sollen.

- I. 0·5624 g durch direktes Acetylieren aus Brasilin dargestelltes Tetraacetylbrasilin in 50 cm³ Eisessig drehen bei 30° C. im 2 dm-Rohr um 1° 43' 8'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 76^{\circ} 24' 31''$.
- II. 0·4805 g durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns dargestelltes Tetraacetylbrasilin in 50 cm³ Eisessig drehen bei 24° C. im 2 dm-Rohr um 1° 27' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 75^{\circ} 26' 30''$.

Diese Versuchsreihe habe ich nun weiter fortgesetzt, muß jedoch leider bemerken, daß die gehegte Erwartung nicht in Erfüllung gegangen ist, insofern als es sich gezeigt hat, daß man bei nahezu allen Veränderungen, die mit dem Brasilin und dessen Alkylderivaten vor sich gehen, gleich beim ersten Schritte zu inaktiven Verbindungen gelangt. Man könnte ja

¹ Chemiker-Zeitung, 29, 346 (1905).

daran denken, auch diese Beobachtung zu verwerten, wenn nicht außerdem die Ungewißheit vorläge, ob die erhaltenen inaktiven Formen racemischer Natur sind oder nicht. Die Entscheidung dieser Frage gestaltet sich aber bei diesen Verbindungen recht schwierig, insofern als sie chemisch meist wenig reaktiv sind.

Meine Versuche bewegen sich sowohl in der Reduktions- als in der Oxydationsreihe und will ich die Beschreibung derselben etwas genauer hier folgen lassen. Was die erhaltenen Daten betrifft, so möchte ich bemerken, daß bei den Versuchen I, III und IV die beobachteten Drehungen so gering sind, daß sie gar nicht in Betracht kommen, zumal sie zum Teile bei ein und derselben Substanz nach rechts, respektive nach links ausgefallen sind. Bei Versuch II ist die berechnete spezifische Drehung etwas bedeutender, trotzdem kann die Substanz als optisch inaktiv bezeichnet werden, weil bei den andern als aktiv erkannten Derivaten des Brasilins und des Hämatoxylin relativ sehr bedeutende spezifische Drehungen beobachtet wurden. Übrigens mußten die Lösungen sehr verdünnt sein, so daß die Beobachtungsfehler a priori größer als gewöhnlich zu erwarten waren.

Bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileins haben bekanntlich Herzig und Pollak das Triacetylprodukt¹ von der Formel $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ und das Tetraacetylprodukt von

¹ Da ich für diese Zwecke das Triacetylderivat herstellen mußte, habe ich die Gelegenheit benützt, den Körper nochmals zu analysieren. Es zeigte sich eine vollkommene Übereinstimmung mit den seinerzeit von Herzig und Pollak (Monatshefte, 23, 165 [1902]) gefundenen Zahlen.

0·2531 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·6224 g Kohlensäure und 0·1022 g Wasser.

Gefunden C...67·06	H...4·48
Berechnet C...67·00	H...4·56

Außerdem habe ich noch eine Lücke auszufüllen gesucht, indem ich nicht unwichtige Molekulargröße dieser Verbindung bestimmt wurde.

0·3886 g bei 100° getrocknete Substanz gab in 21·6896 g Phenol 0·34° Gefrierpunktserniedrigung.

Molekulargewicht: Gefunden...379

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$...394

der Formel $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ ¹ darstellen können. Diese beiden Verbindungen erwiesen sich als optisch inaktiv, obwohl das neben dem Triacetylderivat bei der reduzierenden Acetylierung entstehende Tetraacetylbrasilin, wie eben berichtet wurde, optisch aktiv ist.

- I. 0·4500 g durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns erhaltene Triacetylverbindung $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ in 50 cm³ Eisessig dreht bei 100° C. im 3 dm-Rohr um 49'' nach links. Spezifische Drehung $[\alpha] = 30' 14''$.
- II. 0·3000 g durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns erhaltenes Tetraacetylprodukt $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ in 50 cm³ Eisessig dreht bei 20° C. im 3 dm-Rohr um 3' 39'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 3^\circ 22' 46''$.

Zu der in diesem Falle auffallend hohen spezifischen Drehung wäre zu bemerken, daß diese Lösung besonders verdünnt sein mußte. Übrigens zeigen nachfolgende Versuche mit Trimethylbrasilon, welche mit relativ konzentrierteren Lösungen gemacht wurden, daß unter den obwaltenden Verhältnissen rein negative Resultate nur sehr schwierig zu erhalten sind. Daß aber diese kleinen spezifischen Drehungen beim Trimethylbrasilon nur Versuchsfehler sein können, ist dadurch erwiesen, daß sie teils nach rechts, teils nach links ausgefallen sind.

Das bei der Oxydation des Trimethylbrasilons mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entstehende Trimethylbrasilon erwies sich, wie die folgenden Versuche zeigen, ebenfalls optisch inaktiv.

III. Trimethylbrasilon:

- a) 0·5000 g in 50 cm³ Eisessig drehen bei 20° C. im 3 dm-Rohr um 2' 7'' nach links. Spezifische Drehung $[\alpha] = 1^\circ 10' 33''$.
- b) 0·7500 g in 50 cm³ Eisessig drehen bei 100° C. im 3 dm-Rohr um 4' 14'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 1^\circ 34' 4''$.

Diese Beobachtung konnte, von einem gewissen Gesichtspunkt ausgehend, für alle Oxydationsprodukte maßgebend sein, insofern als man, das Trimethylbrasilon als erstes Oxydationsprodukt vorausgesetzt, keine optisch aktive Verbindung mehr zu erwarten hätte. Die Annahme, daß bei allen Oxydationsversuchen als primäres Produkt immer Trimethylbrasilon

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 207 (1901).

entsteht, kann aber nicht als unbestritten gelten. Es hat vielmehr Perkin wiederholt und auch kürzlich brieflich die Meinung geäußert, daß bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mittels Kaliumpermanganat nach seinen Beobachtungen die Existenz des Trimethylbrasilons als Zwischenprodukt zweifelhaft ist. Da nun andererseits die Konstatierung der optischen Aktivität gerade bei der Brasilinsäure aus gewissen Gründen von größerer Bedeutung wäre, habe ich auch diese Substanz, für deren Überlassung ich Herrn Perkin hiemit meinen besten Dank abstatte, noch genauer untersucht. Dieselbe erwies sich ebenfalls als optisch inaktiv.

IV. 0·5000 g Brasilinsäure in 50 cm^3 Eisessig drehen bei 100° C. im 3 dm-Rohr um 25'' nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 13' 53''$.

III. Über das γ -Tetramethyldehydrobrasilin.

Von Wolfgang Kluger.

Durch die Alkylierung des Trimethylbrasilons mit Kali und Jodmethyl haben bekanntlich Herzig und Pollak¹ neben α -Tetramethyldehydrobrasilin auch einen isomeren Körper erhalten, welchen sie γ -Tetramethyldehydrobrasilin benannt haben. Br. Vouk² hat dann bei Wiederholung der Versuche mit Tetramethylhämatoxylin das entsprechende γ -Dehydroderivat nicht erhalten können. Dadurch könnte man versucht werden, auch an der Existenz des γ -Dehydrobrasilins zu zweifeln. Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Existenz dieser Verbindung nochmals zu beweisen und gegebenenfalls das Verhältnis derselben zu den bekannten α - und β -Dehydroderivaten genau festzustellen. So sicher nun der Nachweis der Existenz dieser Verbindung gelang, so wenig konnte ich in Bezug auf die andere Frage entscheidende Momente beibringen.

Bei der Darstellung des Dehydroderivates schlug ich folgenden Weg ein. Ich brachte Trimethylbrasilon mit der gleichen Menge Ätzkali und der zehnfachen Menge Methyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 178 (1902).

² Berl. Ber., 36, 3714 (1903).

alkohol auf dem Wasserbade zur Lösung und ließ allmählich eine Lösung von Jodmethyl in Methylalkohol (Substanz zu Jodmethyl wie 1 : 3) zufließen. Das Erhitzen wurde am Wasserbade durch 24 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit destillierte ich den Alkohol zur Hälfte ab, versetzte die vollkommen erkaltete Lösung vorerst mit einer wässerigen Lösung von Ätzkali und verdünnte schließlich stark mit Wasser. Vom Abgeschiedenen wurde abgesaugt und das so erhaltene Rohprodukt aus Alkohol fraktioniert umkristallisiert. Da es sich mir, wie gesagt, bei der Wiederholung dieses Versuches speziell um das γ -Dehydroderivat handelte, will ich nur die Reindarstellung dieses Körpers ausführlicher beschreiben. Die beim fraktionierten Umkristallisieren erhaltene Fraktion vom Schmelzpunkte 130 bis 135° (unkorr.) behandelte ich zunächst mit Tierkohle und erhielt hiebei eine in Nadeln kristallisierende Verbindung vom konstanten Schmelzpunkte 132 bis 134° C. (unkorr.). Auch aus den Laugen ließ sich dieselbe Verbindung isolieren. Der Schmelzpunkt des γ -Tetramethyldehydrobrasilins stimmt mit dem seinerzeit angegebenen vollkommen überein. Der Vollständigkeit halber will ich hier noch die Reihe der Schmelzpunkte, respektive Mischschmelzpunkte der drei Dehydroderivate anschließen.

Schmelzpunkte: α ...163 bis 165° C. (unkorr.); β ...156 bis 158° C. (unkorr.); γ ...132 bis 134° C. (unkorr.).

Mischschmelzpunkte: α mit β ...132 bis 138° C. (unkorr.); α mit γ ...130 bis 152° C. (unkorr.); β mit γ ...110 bis 120° C. (unkorr.).

Hier möge noch eine Analyse des γ -Tetramethyldehydrobrasilins angeführt werden.

0·1984 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5496 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$
OCH_3	36·59	36·68

Der bei der Methoxylbestimmung verbleibende Körper wurde, nachdem er gereinigt worden war, der Acetylierung

unterworfen. Das nach dreiviertelstündiger Einwirkung hellgelbe Reaktionsprodukt wurde heiß in Wasser gegossen, wobei sich weißlichgelbe Kristalle abschieden, die, aus Essigäther umkristallisiert, sehr träge und schlecht bei 230 bis 235° C. (unkorr.) schmolzen. Aus der Lauge konnte ich noch eine Partie vom Schmelzpunkte 232 bis 237° C. (unkorr.) erhalten. Eine genauere Untersuchung war vorläufig wegen der geringen Menge nicht möglich.

Der Versuch, γ -Tetramethyldehydrobrasilin mit Alkali zu verseifen, lieferte ein negatives Resultat; ich erhitzte zu diesem Zwecke die Substanz mit der zehnfachen Menge Alkali und der hundertfachen Menge Alkohol durch 4 Stunden am Rückflußkühler. Nachdem ich den Alkohol abdestilliert hatte, schied sich die Substanz aus, erwies sich also als alkaliunlöslich. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag so wie der der ursprünglichen Substanz bei 131 bis 134° C. (unkorr.).

IV. Über die Nitrierung der Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons, respektive des Tetramethylhämatoxyllons.

Von Adolf Mayrhofer.

Das Studium des Mononitrotrimethylbrasilons sowie der beiden Nitroderivate des Tetramethylhämatoxyllons lieferte bekanntlich unter den Händen von W. H. Perkin, v. Kostanecki und endlich von Vouk sehr interessante, theoretisch wichtige Resultate. Es ist daher begreiflich, daß auch bei den mit Hilfe von Schwefelsäure aus dem Trimethylbrasilon, respektive Tetramethylhämatoxyllon darstellbaren Umwandlungsprodukten die Nitrierung versucht wurde. Es sei hier generell vorausgeschickt und hervorgehoben, daß diese Studien sich schwierig gestaltet haben und bis jetzt nicht viel weiter als bis zur Darstellung der betreffenden Nitroverbindungen gediehen sind. Um die Zersetzung möglicherweise besser studieren zu können, sind auch gleichzeitig die Methyläther der Umwandlungsprodukte in den Kreis der Untersuchung einbezogen worden, wobei sich die Verhältnisse noch komplizierter gestaltet haben, indem sich verschiedene, offenbar auch stellungsisomere Verbindungen gebildet haben. Obwohl dieses Studium

in mancher Beziehung weiter verfolgt werden wird, soll das bisher sichergestellte experimentelle Material hier mitgeteilt werden, wobei erwähnt sein mag, daß die Versuche zum Teil auch von den Herren R. Fischer und Wolfgang Kluger herrühren.

In der Hoffnung, in diesem Gebiet eine sicher feststehende, allgemein anerkannte Nomenklatur noch erleben zu können, möchten wir die Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons, respektive Tetramethylhämatoxylons provisorisch derart bezeichnen, daß wir obigem Namen das Präfix ψ voransetzen.

Nitrierung des ψ -Trimethylbrasilons. Diese Operation wurde mit einer nach den Angaben von Pictet und Genequand¹ hergestellten Diacetylsalpetersäure vorgenommen und sind die besten Resultate mit der bei 124 bis 125° C. siedenden Fraktion erzielt worden. Der Vorgang bei der Nitrierung war folgender: Die Substanz wurde in der fünffachen Menge Eisessig in der Kälte gelöst und unmittelbar nach eingetretener Lösung die zweifache Menge der Fraktion 124 bis 125° C. der Diacetylsalpetersäure zugegeben. Bei rascher Ausführung der Nitrierung, die sich durch bleibende intensive Dunkelgrünfärbung anzeigt, trat überhaupt keine Erwärmung auf. Das Nitrierungsprodukt wurde sofort in Wasser gegossen, wo es sich in hellgelbgrünen Flocken abschied. Vom Abgeschiedenen wurde abgesaugt und mit Wasser bis zur völligen Säurefreiheit gewaschen. Das so gewonnene Rohprodukt wurde vorerst aus Alkohol umkristallisiert und hatten die gelbbraunen Kristalle einen Schmelzpunkt von 190 bis 195° C. (unkorr.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigäther erhielt ich einen gelbbraunen, fein kristallinischen Körper, der unter heftigem Aufbrausen konstant bei 210 bis 214° C. (unkorr.) schmolz und lichtempfindlich war. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 68% der verarbeiteten Substanz.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung stimmten auf die Formel eines Mononitroderivates.

- I. 0·3210 g Substanz gaben 0·6925 g Kohlensäure und 0·1270 g Wasser.
- II. 0·4129 g Substanz gaben 12·5 cm³ Stickstoff bei 13° C. und 752 mm Druck.
- III. 0·2753 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4900 g Jodsilber.

¹ Berl. Ber., 35, 2526 (1902).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{16}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
C	58·83	—	—	58·91
H	4·39	—	—	4·39
N	—	3·59	—	3·61
OCH ₃	—	—	23·51	24·03

Von dem unzersetzten Mononitro- ψ -Trimethylbrasilon war kein normales Acetylderivat zu erwarten, wohl aber eventuell ein Abkömmling des nitrierten β -Trimethyldehydrobrasilins. Wie man aus dem Folgenden ersehen kann, resultiert tatsächlich ein Acetylprodukt weniger einem Molekül Wasser. Die zum Behufe des Vergleiches notwendige Nitrierung des β -Acetyltrimethyldehydrobrasilins ist bereits in Angriff genommen worden.

Die Acetylierung ist aber eigentlich deshalb studiert worden, weil nach Vorversuchen eine tiefergehende Zersetzung in Aussicht stand.

Die Substanz wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat 5 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, wobei starke Entwicklung von nitrosen Dämpfen wahrnehmbar war. Die nach eingetretener Lösung vollkommen klare, hellgelbe Flüssigkeit schied schon im Verlaufe des Erhitzens intensiv gelbe, glänzende Kristalle in solcher Menge aus, daß die Flüssigkeit vollkommen erstarrte. Heiß in Wasser eingetragen, trat eine Abscheidung von schönen gelben Kristallen ein. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt ist der ursprünglich verarbeiteten Substanz gleich. Aus Eisessig umkristallisiert, erhielt ich einen Körper, der sich beim Erhitzen in der Kapillare derart verfärbte, daß überhaupt eine genaue Bestimmung nicht möglich war. Bis 260° war jedenfalls ein Schmelzen nicht zu beobachten.

Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·3813 g Substanz gaben 0·8598 g Kohlensäure und 0·1404 g Wasser.
- II. 0·3159 g Substanz gaben 9·2 cm³ Stickstoff bei 20° C. und 759 mm Druck.
- III. 0·1735 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2958 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{18}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
C	61·49	—	—	61·31
H	4·08	—	—	4·13
N	—	3·40	—	3·40
OCH ₃	—	—	22·52	22·62

Der Zusammensetzung nach liegt also hier ein Produkt vor, das nicht als ein einfaches Acetylderivat anzusprechen ist, da neben dem Eintritt einer Acetylgruppe ein weiteres Molekül Wasser abgespalten wird. Es ist auffällig, daß die Acetylverbindung viel stärker tingiert als das Ausgangsmaterial. Es war deshalb die Darstellung der durch Verseifen entstehenden Substanz sehr wichtig geworden und außerdem sollte mein Bestreben darauf gerichtet sein, bei dieser Gelegenheit auch die abspaltbare Acetylgruppe quantitativ zu bestimmen. In beiden Richtungen bin ich bis jetzt leider zu keinem endgültigen Resultate gelangt und muß die Beantwortung der damit im Zusammenhange stehenden Fragen vorläufig verschoben werden. Das so erhaltene, oben beschriebene Acetylderivat ist, wie folgender Versuch zeigt, gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sehr beständig. Ich erhitzte die Substanz durch 5 $\frac{1}{2}$ Stunden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat am Rückflußkühler, wobei weder Lösung noch Verfärbung eintrat. Da also an der Substanz durchaus keine Veränderung wahrnehmbar war, brach ich den Versuch ab und goß das Reaktionsprodukt in Wasser, wobei die Art der Abscheidung sofort erkennen ließ, daß unveränderte Substanz vorliegt. Die Kristalle wurden sodann abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Um ganz sicher zu gehen, wurde die Analyse wiederholt, deren Ergebnis hier folgt.

0·3185 g. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7168 g Kohlensäure und 0·1154 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{18}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
C	61·37		61·31
H	4·02		4·13

Die Annahme, daß unveränderte Substanz vorliegt, wurde also durch die Analyse bestätigt.

Wie schon ersichtlich, gibt die soeben besprochene Verbindung keine Erklärung für die bei der Acetylierung auftretenden nitrosen Dämpfe. Es scheint vielmehr, daß die bei dieser Reaktion sich bildenden Substanzen schmieriger Natur sind und infolgedessen vorläufig nicht gewonnen werden konnten.

Nitrierung des Monomethyläthers des ψ -Trimethylbrasilons. Ebenso glatt und einfach wie die Nitrierung des ψ -Trimethylbrasilons selbst verläuft auch diejenige des durch die Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali aus demselben dargestellten Monomethyläthers.

Der Vorgang bei der Nitrierung war folgender: Die Substanz wurde in der Kälte in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und sofort nach eingetretener Lösung mit der zweifachen Menge der Fraktion 124 bis 125° der Pictet'schen Diacetylsalpetersäure versetzt. Sobald bleibende dunkelbraungrüne Färbung auftrat, wurde in Wasser gegossen, wobei sich hellgelbgrüne Flocken abschieden. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich einen Körper, der konstant bei 196 bis 198° C. (unkorr.) schmolz. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug zirka 64% der verarbeiteten Menge. Die Analyse des vorliegenden, bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2588 g Substanz gaben 0·5627 g Kohlensäure und 0·1056 g Wasser.
 II. 0·2246 g Substanz gaben 0·4914 g Kohlensäure und 0·0900 g Wasser.
 III. 0·2147 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5053 g Jodsilber.
 IV. 0·4209 g Substanz gaben 12·6 cm^3 Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	III	IV	
C	59·29	59·66	—	—	59·85
H	4·53	4·45	—	—	4·73
OCH ₃	—	—	31·08	—	30·92
N	—	—	—	3·45	3·49

Die weitere Untersuchung dieser Substanz soll, wenn genügend Material gesammelt sein wird, folgen. Ob bei der Alkylierung des Nitroderivates des ψ -Trimethylbrasilons derselbe Äther entsteht, muß dahingestellt bleiben. Gegen Diazomethan erwies es sich vollkommen indifferent, so daß ein rein negatives Resultat zu verzeichnen war.

Nitrierung des ψ -Tetramethylhämatoxylons. Wie beim Tetramethylhämatoxylon entstehen auch hier je nach der Menge des Nitrierungsmittels Mono- und Dinitroderivate und wir wollen mit der Beschreibung der ersteren beginnen.

a) Mononitro- ψ -Tetramethylhämatoxylon. Ein Gewichtsteil ψ -Tetramethylhämatoxylon mit der zehnfachen Volummenge Eisessig und unter Kühlung portionenweise mit der doppelten Volummenge Pictet'scher Säure vom Siedepunkte 123 bis 125° versetzt, gab nach 5 bis 10 Minuten eine gelbe Abscheidung. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und vom Niederschlag abgesaugt. Das mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschene Rohprodukt konnte vakuumtrocken sowohl aus Eisessig als auch aus Essigäther umkristallisiert werden. Es schied sich hierbei ein roter, in den vorher genannten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper aus. Fast immer war auch eine Entwicklung nitroser Dämpfe zu bemerken. Da die reine Verbindung diese Erscheinung nicht zeigt, so müssen diese von der Zersetzung eines Nebenproduktes herrühren. Das zu reinigende Mononitroderivat wurde noch einigemal aus Eisessig umkristallisiert und zeigte einen deutlichen konstanten Schmelzpunkt von 221 bis 222° C. (unkorr.). Der in heißem Eisessig sehr leicht lösliche Körper kristallisiert aus demselben in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln, die, bei Wasserbadtemperatur getrocknet, zu nachstehenden Analysen verwendet wurden.

- I. 0·1275 g Substanz geben 0·2706 g Kohlensäure und 0·0550 g Wasser.
- II. 0·2590 g Substanz geben 0·5466 g Kohlensäure und 0·1010 g Wasser.
- III. 0·2049 g Substanz geben nach Zeisel 0·4652 g Jodsilber.
- IV. 0·4265 g Substanz geben 12·5 cm³ Stickstoff bei 18·5° C. und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	III	IV	
C	57·87	57·55	—	—	57·55
H	4·79	4·33	—	—	4·55
OCH ₃	—	—	29·99	—	29·73
N	—	—	—	3·38	3·35

Die Acetylierung des Mononitro- ψ -Tetramethylhämatoxy-
lons geschah unter Anwendung der gleichen Menge der Aus-
gangssubstanz und geschmolzenen Natriumacetats und der
zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 10 bis 20 Minuten
langes Erhitzen am Steigrohr. Dabei verhält sich die Verbindung
nicht genau so, wie oben beim Mononitro- ψ -Trimethylbrasilon
beschrieben, vielmehr löst sich dieselbe vollkommen auf und
nur selten erfolgt beim Erwärmen Ausscheidung eines kristal-
linischen Produktes. Trotzdem ist aber eine Ähnlichkeit vor-
handen, insofern als nach dem Inwassergießen, Absaugen,
Waschen und Trocknen im Vakuum beim Umkristallisieren
des Rohproduktes aus Essigäther sich ein kleiner Teil als sehr
schwer löslich erweist. Sobald dieser schwer lösliche Körper
ausgeschieden ist, muß die Lauge, um neuerdings Ausscheidung
zu erreichen, auf ein verhältnismäßig sehr geringes Volumen
eingengt werden. Das sich jetzt abscheidende zweite Produkt
war, abgesehen von der ganz differenten Löslichkeit, auch in
Bezug auf Farbe und Schmelzpunkt von der ersten Substanz
vollkommen verschieden. Dieser als Hauptfraktion erhaltene
leicht lösliche Körper zeigte in reinem Zustand eine schwefel-
gelbe Farbe, kristallisierte in langen, fast fadenförmigen Nadeln
und hatte den Schmelzpunkt bei 198 bis 200° C. (unkorr.).
Wie die Analysen ergaben, war es nicht das normale Acetyl-
produkt, es war vielmehr bei der Einwirkung gleichzeitig Aus-
tritt eines weiteren Moleküls Wasser erfolgt.

I. 0·1931 g Substanz geben 0·4231 g Kohlensäure und 0·0718 g Wasser.

II. 0·1239 g Substanz geben nach Zeisel 0·2661 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	
C	59·75	—	59·86
H	4·13	—	4·30
OCH ₃	—	28·37	28·11

Da sich der zweite schwer lösliche Körper bei der Acetylierung mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nur in sehr geringer Menge gebildet hatte, konnte derselbe nicht analysiert werden. Es war jedoch möglich, die Verbindung durch andere auffallende Eigenschaften, namentlich den hohen Schmelzpunkt [289 bis 291° C. (unkorr.) unter geringer Schwärzung] zu charakterisieren. Es ergab sich übrigens sehr bald die Gelegenheit, den Körper auf eine andere Art darzustellen, indem beim Acetylieren mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid unter nachfolgendem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nur diese schwer lösliche Substanz entsteht. Dabei tritt beim Hinzufügen der Säure sofort Abscheidung des hellgelben, schwer löslichen Körpers ein, der mit dem früher gewonnenen durch seine Eigentümlichkeiten und den Schmelzpunkt identifiziert werden konnte. Der in Essigäther schwer lösliche Körper kristallisiert in feinen, hellgelben Nadeln, ist spezifisch sehr leicht und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 289 bis 291° C. (unkorr.). Die vorgenommene Analyse des vakuumtrockenen Stoffes zeigte, daß dieser Körper mit dem leicht löslichen, bei 198 bis 200° schmelzenden isomer sei.

I. 0·2271 g Substanz geben 0·4993 g Kohlensäure und 0·0828 g Wasser.

II. 0·1231 g Substanz nach Zeisel 0·2602 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	
C	59·96	—	59·86
H	4·05	—	4·30
OCH ₃	—	27·92	28·11

Die Annahme einer Isomerie fand noch einen weiteren Stützpunkt in der Tatsache, daß dieselbe Substanz durch Behandeln des oben beschriebenen leicht löslichen Acetylproduktes vom Schmelzpunkte 198 bis 200° mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen werden konnte. Die vollkommen gleichen Eigenschaften und die Analyse beweisen dies zur Genüge.

0·1649 g Substanz gaben 0·3604 g Kohlensäure und 0·0636 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
C	59·60	59·86
H	4·28	4·30

Die Umkehrung dieses Vorganges, die Überführung des schwer löslichen Produktes in das leicht lösliche ist leider nicht gelungen, selbst als das schwer lösliche Derivat 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt wurde.

b) Dinitro- ϕ -Tetramethylhämatoxylin. Fein gepulvertes ϕ -Tetramethylhämatoxylin wird mit der vierfachen Menge Eisessig versetzt und hierauf unter Kühlung die vierfache Menge Pictet'scher Säure zugefügt. Nach kurzer Einwirkung tritt vollkommene Lösung ein und beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelb gefärbter kristallinischer Körper aus, der abgesaugt und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Wasser gewaschen wird. Es ist gut, alle diese Operationen rasch hintereinander auszuführen, da bei längerem Stehenlassen oder nicht genug sorgfältigem Auswaschen die Bildung eines roten Nebenproduktes beobachtet werden konnte. Die Verbindung wurde dann mit Alkohol aufgeköcht und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, schmilzt sie bei 173 bis 176° C. (unkorr.) unter starker Zersetzung, Aufschäumen und vorhergehender Verfärbung. Ausbeute zirka 64%.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

- I. 0·2029 g Substanz gaben 0·3872 g Kohlensäure und 0·0685 g Wasser.
 II. 0·1995 g Substanz gaben 0·3785 g Kohlensäure und 0·0670 g Wasser.
 III. 0·1953 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3959 g Jodsilber.
 IV. 0·2521 g Substanz gaben 12·7 cm³ Stickstoff bei 12° C. und 748·5 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{16}H_6O_3(OCH_3)_4(NO_2)_2$
C	52·04	51·74	—	—	51·94
H	3·75	3·73	—	—	3·89
OCH ₃	—	—	26·77	—	26·83
N	—	—	—	5·96	6·06

Behandelt man diese Verbindung nach der gewöhnlichen Methode mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, so löst sich dieselbe mit roter Farbe auf und es scheiden sich nach einiger Zeit schöne sattgelbe Nadeln aus. Beim Kochen kann man deutlich die Entwicklung von nitrosen Dämpfen beobachten, die auch durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen wurden. Gleichzeitig gerät die Flüssigkeit zu einem Brei, so daß das Erhitzen eingestellt werden muß. Gießt man das Reaktionsgemisch in diesem Stadium in Wasser, so scheidet sich eine gelbe, kristallinische Masse aus, die, abgesaugt, gewaschen und getrocknet, beiläufig das Gewicht des Ausgangsmateriales besitzt. Kristallisiert man nun diese Substanz aus Eisessig um, so sondert sich eine schwer lösliche, in schönen gelben Nadeln kristallisierende, gelb gefärbte Verbindung ab, während zwei Drittel des Rohproduktes in Lösung bleiben. Das ausgeschiedene Produkt, dessen Menge nur mehr ein Drittel des Nitroproduktes beträgt, zeigt sich als in Eisessig nicht vollkommen beständig und es mußte also ein anderes Lösungsmittel gesucht werden. Essigäther kann für diesen Zweck als am besten geeignet bezeichnet werden, nur ist ein großer Überschuß dieses Solvens erforderlich. Aus Essigäther kristallisiert die Substanz in feinen gelben Nadeln und zeigt den ziemlich unscharfen Schmelzpunkt 266 bis 268° C. (unkorr.), wobei früher Verfärbung eintritt und eine starke Gasentwicklung beobachtet

werden kann. Die Analysen, die mit bei 100° getrocknetem Material verschiedener Darstellung gemacht wurden, ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·1998 g Substanz gaben 0·4000 g Kohlensäure und 0·0675 g Wasser.
- II. 0·2088 g Substanz, im geschlossenen Rohre verbrannt, gaben 0·4147 g Kohlensäure und 0·0695 g Wasser.
- III. 0·1860 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3550 g Jodsilber.
- IV. 0·1968 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3848 g Jodsilber.
- V. 0·3059 g Substanz gaben 14·2 cm² Stickstoff bei 19° C. und 747 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{18}H_6O_3(OCH_3)_4(NO_2)_2$
C	54·59	54·16	—	—	—	54·32
H	3·75	3·69	—	—	—	3·70
OCH ₃	—	—	25·21	25·82	—	25·51
N	—	—	—	—	5·35	5·76

Es erfolgt also auch in diesem Falle bei der Acetylierung gleichzeitig Austritt eines weiteren Moleküls Wasser und ferner liegen auch hier Anzeichen für das Verhandensein einer leicht löslichen isomeren Verbindung vor. Es scheint sogar, daß in vorliegendem Falle die Umwandlung beider Isomeren ineinander möglich sein wird. Hierüber sollen noch weitere Versuche folgen.

Nitrierung des Methyläthers des ϕ -Tetrahämatoxyloins. Die in der zwölffachen Menge Eisessig gelöste Substanz wurde mit der vorher mit der sieben- bis achtfachen Menge Eisessig verdünnten Fraktion 121 bis 123° C. der Pictetschen Säure so lange versetzt, bis das Verhältnis Substanz zu Nitrierungsmittel genau 1:1·5 war. Ich nahm die Operation in der Kälte vor und erfolgte während des sukzessiven Eintragens des nitrierenden Agens eine gelbe, kristallinische Abscheidung, von der abgesaugt werden konnte. Niederschlag und Flüssigkeit wurden getrennt verarbeitet.

Der Niederschlag lieferte, aus Eisessig umkristallisiert, zuerst einen schwer löslichen Anteil vom Schmelzpunkte 206 bis 207° C. (unkorr.) (A), dann weiterhin einen leicht löslichen vom Schmelzpunkte 158 bis 166° C. (unkorr.) (B).

Aus der Flüssigkeit schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Produkt aus, das gleichfalls, aus Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt von 130 bis 145° C. (unkorr.) aufwies (C).

Während der Körper mit dem höchsten Schmelzpunkte bereits rein war, mußten die beiden andern erst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther, Benzol und schließlich Alkohol gereinigt werden. Sie zeigten hierauf zwar vollkommen konstante, aber unscharfe Schmelzpunkte.

Als Endergebnis hatte ich also drei Körper von verschiedenem Schmelzpunkte, und zwar:

A. 206 bis 207° C. (unkorr.), gelbe, feine, lange Nadeln.

B. 162 bis 165° C. (unkorr.), gelbe, feine, kurze Nadeln.

C. 131 bis 136° C. (unkorr.), gelbe, feine Kristalle.

Mischschmelzpunkt zwischen B und C 128 bis 148° C. (unkorr.).

Nachstehend lasse ich die Analysen der bei 100° getrockneten Körper folgen.

A. Körper vom Schmelzpunkte 206 bis 207°.

- I. 0·1631 g Substanz gaben 0·3500 g Kohlensäure und 0·0689 g Wasser.
 II. 0·1976 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5374 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
	I	II	
C	58·52	—	58·45
H	4·69	—	4·87
OCH ₃	—	35·92	35·96

B. Körper vom Schmelzpunkte 162 bis 165°.

- I. 0·1893 g Substanz liefern 0·4062 g Kohlensäure und 0·0806 g Wasser.
 II. 0·1644 g Substanz liefern nach Zeisel 0·4480 g Jodsilber.
 III. 0·4527 g Substanz liefern 13·7 cm³ Stickstoff bei 26° C. und 742 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
	I	II	III	
C	58·52	—	—	58·45
H	4·73	—	—	4·87
OCH ₃	—	35·99	—	35·96
N	—	—	3·38	3·24

C. Körper vom Schmelzpunkte 131 bis 136° C.

- I. 0·3309 g Substanz lieferten 0·7100 g Kohlensäure und 0·1390 g Wasser.
 II. 0·1451 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·3943 g Jodsilber.
 III. 0·3639 g Substanz lieferten 11·8 cm³ Stickstoff bei 25° C. und 745 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
C	58·51	—	—	58·45
H	4·66	—	—	4·87
OCH ₃	—	35·89	—	35·96
N	—	—	3·66	3·24

Wie diese Analysen zeigen, hatten sich bei der Nitrierung des Methyläthers des ψ -Tetramethylhämatoxylons drei isomere Mononitroverbindungen gebildet. Eine derselben konnte auch durch Methylierung des früher beschriebenen Mononitro- ϕ -Tetramethylhämatoxylons erhalten werden. Zu diesem Behufe wurde der Mononitrokörper in ätherischer Diazomethanlösung suspendiert und über Nacht der Einwirkung überlassen. Der Schmelzpunkt der nach dem Abdestillieren des Äthers aus Eisessig umkristallisierten Substanz lag bei 131 bis 135° C. (unkorr.), der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Verbindung (C) war 131 bis 134° C. Auch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Identität.

0·1125 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3034 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
OCH ₃	35·62	35·96