

149. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki:
Zur Kenntniss des Brasilins.

(Eingegangen am 30. März; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. R. Stelzner.)

Da nach früheren Untersuchungen im Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, und Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, zwei Benzolkerne angenommen werden, so haben wir uns schon seit längerer Zeit bemüht, Verbindungen mit 16 Kohlenstoffatomen und zwei präformirten Benzolkernen zu construiren, um möglicherweise auf Analoga dieser bisher noch räthselhaften Farbstoffe zu stossen.

Es wurden Verbindungen zu synthetisiren versucht, in denen vier Kohlenstoffatome, welche die zwei Benzolkerne verknüpfen, in einer offenen Kette stehen¹⁾, es wurden ferner Farbstoffe construirt, in denen vier Kohlenstoffatome einen mittleren Ring bilden²⁾. Wir haben aber auch nach Verbindungen C_{16} . . . gesucht, die einen sauerstoffhaltigen Ring enthalten, da nach unseren jetzigen Kenntnissen durchaus kein Grund gegen die Annahme vorliegt, dass Brasilin und Hämatoxylin zu den heterocyclischen Verbindungen gehören könnten. Für diese Vermuthung schien uns im Gegentheil eine Verbindung zu sprechen, die Schall und Dralle³⁾ im Jahre 1888 durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Brasilin erhalten haben.

Schall und Dralle widmeten diesem Oxydationsproducte eine sehr sorgfältige Untersuchung, deren wesentlichste, 1892 veröffentlichte⁴⁾ Ergebnisse sich wie folgt zusammenfassen lassen.

1. Das Oxydationsproduct besitzt die Formel $C_9H_6O_4$.

2. Es liefert eine Diacetylverbindung und einen Dimethyläther, weshalb ihm Schall und Dralle die Formel $C_6H_3(OH)_2(C_2HO_2)$ zuertheilen.

3. Der Dimethyläther reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Orthotoluyldiamin.

4. Das dimethylirte Oxydationsproduct lässt sich mit guter Ausbeute zu Paramethoxysalicylsäure, $C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(OH)^{(2)}COOH^{(1)}$, oxydiren.

Bei der Aufstellung einer Structurformel für das Oxydationsproduct bot seine Passivität gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin damals sehr grosse Schwierigkeiten. Heute aber, wo es bekannt ist, dass α -Pyron- und γ -Pyron-Derivate mit Hydroxylamin und Phenyl-

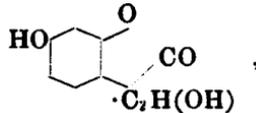
¹⁾ Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1890.

²⁾ Kostanecki, diese Berichte 30, 1184; Kostanecki und Laczowski, diese Berichte 30, 2138; Kostanecki und Klobski, diese Berichte 31, 720.

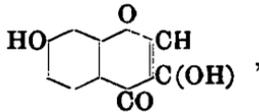
³⁾ Diese Berichte 21, 3009.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 18.

hydrazin nicht reagiren, und wo die Existenz von im Pyronkern hydroxylirten γ -Pyronderivaten (z. B. Oxyflavonolen), wenn auch noch nicht durch die Synthese bewiesen, so doch wohl ausser Zweifel gestellt ist, lassen sich für das Oxydationsproduct des Brasilins Formeln aufstellen, die alle beobachteten Thatsachen auf das Einfachste erklären. Das Oxydationsproduct des Brasilins kann nämlich ein im α -Pyronkerne hydroxylirtes Umbelliferon,



oder, worauf bereits Schall (diese Berichte 27, 528) im Jahre 1894 aufmerksam gemacht hat, ein 3-Oxy-Pheno- γ -Pyronol,



sein.

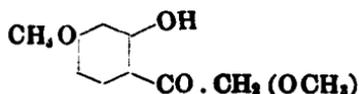
Um die Eigenschaften des Oxydationsproductes kennen zu lernen, haben wir die Darstellung desselben in Angriff genommen und dabei die Arbeiten der HHrn. Schall und Dralle zu würdigen gelernt. Wir haben gefunden, dass sowohl das Oxydationsproduct wie sein Dimethyläther von concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz aufgenommen werden. Den Dimethyläther beschreiben Schall und Dralle als glänzende, wie Musivgold aussehende Schuppen, geben aber an, dass sie dieselben durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure rein weiss, mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten haben. Auch wir haben diese Verbindung in gelblich gefärbten Schuppen erhalten und das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Präparat zur weiteren Verarbeitung benutzt. Am Schlusse der Arbeit, als wir zu der Ansicht kamen, dass dieser Körper in ganz reinem Zustande farblos sein müsse, stellten wir durch einen besonderen Versuch fest, dass man durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle die gelbe Beimengung entfernen kann. Wir erhielten dabei nämlich den Dimethyläther in blendend weissen Schuppen, die, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine farblose Lösung lieferten, welche, ähnlich derjenigen des Flavons, eine schöne, violettblaue Fluorescenz besass.

Um nun zu entscheiden, ob in dem Oxydationsproduct des Brasilins ein Pheno- α -Pyron- oder ein Pheno- γ -Pyron-Derivat vorliegt, haben wir die alkoholische Lösung des Dimethyläthers mit Natriumalkoholat gekocht.

4 g Dimethyläther wurden mit einer mässig concentrirten, alkoholischen Lösung von 8 g metallischem Natrium mehrere Stunden am

Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich röthlich-gelb, dann gelb und schied beim Eintragen einer Probe in Wasser keinen unveränderten Dimethyläther ab, sondern löste sich zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit auf. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde nun der Alkohol vertrieben und dann in die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich in guter Ausbeute ein krystallinischer, phenolartiger Körper ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die Eigenschaften des von Herzig¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin erhaltenen

Fisetoldimethyläthers, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CO \cdot CH_2 \cdot OCH_3)$, besass, welcher Verbindung, wie Kostanecki und Tambor²⁾ bewiesen haben, die Structurformel:



zukommt.

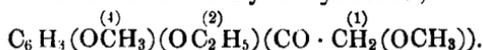
0.2030 g Sbst.: 0.4535 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 60.92, » 5.97.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die Eisenchloridreaction entsprechen völlig den Angaben Herzig's. Als wir aber, behufs sicherer Identificirung, unsere Substanz äthylirten und ihr Hydrazon darstellten, fanden wir in den Schmelzpunkten der erhaltenen Verbindungen eine geringe Abweichung gegenüber den von Herzig gefundenen; im Uebrigen können wir aber die Angaben Herzig's völlig bestätigen.

Fisetoldimethyläthyläther,



Die Aethyilirung findet, wie Herzig betont hat, sehr leicht statt. Der entstandene Aether krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei $67-68^\circ$ (nach Herzig $60-62^\circ$) schmolzen.

0.2028 g Sbst.: 0.4770 g CO_2 , 0.1310 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.14, » 7.17.

Das Hydrazon des Fisetoldimethyläthers wurde zuerst als Oel erhalten, welches, genau wie Herzig angiebt, nur langsam erstarrte, einmal fest geworden sich jedoch leicht aus Alkohol umkrystallisiren liess. Schmp. $60-61^\circ$ (nach Herzig $55-57^\circ$).

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 12, 187.

²⁾ Diese Berichte 28, 2303.

0.2240 g Subst.: 21.5 ccm N (13°, 702 mm).

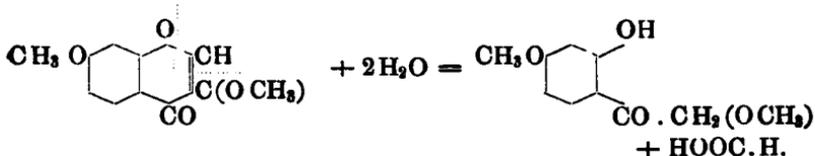
$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.79.

Die Differenzen in den Schmelzpunkten dieser beiden Verbindungen sind zu gering, um letztere als isomer mit den von Herzig aus dem Fisetin erhaltenen anzusprechen, um so mehr, als wir bei dem Fisetoltrimethyläther den von Herzig angegebenen Schmp. 62—63° beobachtet haben.

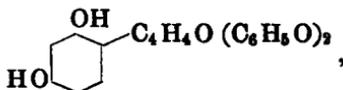
Uebrigens hoffen wir noch weitere Belege für die Auffassung des von uns erhaltenen Spaltungsproductes als Fisetoldimethyläther zu erbringen, da wir jetzt in der Darstellung des Brasilinoxydationsproductes dermaassen erfahren sind, dass uns diese Verbindung nicht mehr als schwer zugänglich erscheint. Wir hätten unsere Versuche noch nicht veröffentlicht, wenn uns die in der letzten Nummer der Monatshefte erschienene Publication von Herzig¹⁾ und die Arbeit von Gilbody und Perkin²⁾ dies nicht als angebracht hätte erscheinen lassen.

Die von dem Fisetoldimethyläther durch Ausäthern befreite Natriumbicarbonatlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in die klare Lösung Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen destillierte eine Fettsäure, welche die Reactionen der Ameisensäure gab und als Bleisalz isolirt wurde.

Der Dimethyläther des Brasilinoxydationsproductes hatte also beim Kochen mit Natriumalkoholat eine glatte Spaltung in Fisetoldimethyläther und Ameisensäure erlitten, somit die Spaltungsproducte ergeben, die von einem 3-Oxy-pheno- γ -pyronol zu erwarten waren.



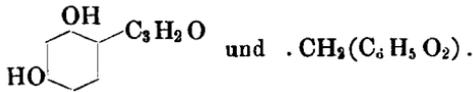
Die Ermittlung der Constitution des Oxydationsproductes aus Brasilin lässt die Chemie dieses Farbstoffes in ein neues Stadium treten, indem es jetzt schon möglich ist, wahrscheinliche Structurformeln für das Brasilin aufzustellen und sie einer Prüfung zu unterziehen. Das von Schall und Dralle angegebene Schema des Brasilins,



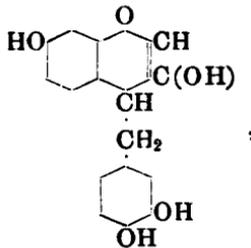
¹⁾ Monatsb. für Chem. 19, 738.

²⁾ Chem. Central-Blatt 1899, I, 750.

kann nun genauer präcisirt werden. Wir zerlegen dasselbe in die Atomcomplexe:



Der erstere würde nun als Rest des 3-Oxy-pheno- γ -pyronols zu schreiben sein, der letztere müsste eine der Protocatechusäure entsprechende Structure besitzen, da Herzig¹⁾ beim Schmelzen des Brasilins mit Alkali Protocatechusäure nachgewiesen hat. Es fragt sich aber, in welcher Weise diese beiden Reste mit einander verknüpft sind. Wir möchten uns zunächst der einfachsten Deutung zuneigen, dass nämlich die Verknüpfung an derjenigen Stelle des γ -Pyronringes vorhanden ist, an welcher durch den Oxydationsvorgang die Keto-Gruppe entsteht, und möchten darauf aufmerksam machen, dass man hierbei zu einer Formel für das Brasilin:



gelangt, die eine weitere Prüfung verdient²⁾.

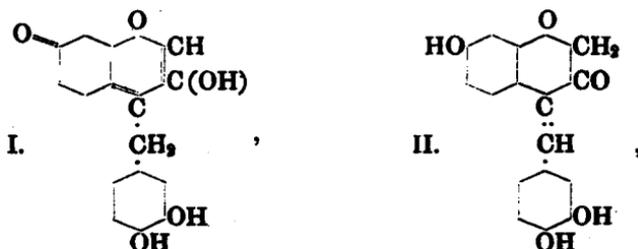
Durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen kann man dann leicht zu einer chinoïden Formel (I) für das Brasileïn gelangen, welche die rothe Farbe seiner Lacke in einleuchtender Weise erklären würde. Das Brasilin kann jedoch zu den nicht chinoïden Farbstoffen gehören³⁾. Durch die Darstellung des 3,4'-Di-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 19, 738.

²⁾ Die Formel würde der von Herzig (Monatshefte 16, 908) gemachten Beobachtung genügen, »dass im Brasilin sich vier Wasserstoffatome weg-oxydiren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome ändern«. Das Brasilin erscheint nämlich als ein Dibenzylderivat und könnte unter den von Herzig gewählten Bedingungen in ein Phenanthrenderivat übergehen. — Wir sind mit dem Studium von Stilbenderivaten mit Protocatechusäureresten beschäftigt.

³⁾ Mit den Argumenten, welche Hr. Herzig in seiner letzten Mittheilung hierfür beibringt, können wir uns durchaus nicht durchwegs einverstanden erklären. Hr. Herzig schreibt: »Wäre das Brasileïn das Chinon des Brasilins, so müsste es beim Acetyliren Acetylbrasilin liefern.« Oxychinone liefern aber Acetylverbindungen.

oxybenzalindandions, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH \cdot C_6H_3(OH)_2 = C_{16}H_{10}O_4$, wurde gezeigt¹⁾, dass auch rothe Farbstoffe sich construiren lassen, die nicht nach dem Chinontypus gebaut sind. Die obige Brasilin-formel erlaubt nun eine nicht chinoide Formel (II):



abzuleiten, die, wie die folgende Ueberlegung zeigt, für eine roth an-färbende Verbindung nicht unwahrscheinlich wäre.

Dreher und Kostanecki²⁾ haben nämlich darauf aufmerksam gemacht, dass bei monohydroxylierten Chromogenen mit einem ein-fachen Chromophor dasjenige Isomere am intensivsten gefärbt ist, welches das Hydroxyl in der grössten Nähe des Chromophors enthält. Seitdem wurden in mehreren Farbstoffklassen mit dem von Kostanecki und Rossbach³⁾ aufgefundenen complexen Chromophor, $\cdot CO : C : C \cdot$, die isomeren Monoxyderivate⁴⁾ dargestellt, und auch hier waren die orthohydroxylierten Verbindungen am intensivsten gefärbt. Es entsteht nun die Frage, was wird geschehen, wenn die salzbildende Gruppe in noch grössere Nähe des Chromophors rückt, nämlich in das Chromophor selbst oder in die Seitenkette neben dem Chromophor? Als eine auxochrome Gruppe kommt aber bei den stickstofffreien Farbstoffen nicht nur das Hydroxyl in Betracht; in letzter Zeit haben wir Thatsachen kennen gelernt, die uns veranlassen, auf's Nachdrück-lichste zu betonen, dass den auxochromen Gruppen eine saure Methylengruppe zuzuzählen sei. Deswegen wurde schon vor zwei Jahren darauf hingewiesen, wie wichtig für die Theorie der Farbstoffe das Anhydrodiindandion, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C : C \left\langle \begin{smallmatrix} C H_2 \\ C_6 H_5 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$

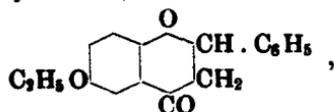
¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 30, 1183.

²⁾ Siehe Note 3 auf S. 1028.

³⁾ Diese Berichte 29, 1492. Vgl. Kostanecki: Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe. Verhandl. der Schweiz. naturf. Ges., Zürich 1896. Chem. Centralblatt 1897, I, 693.

⁴⁾ Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233. Kostanecki und Łączkowski, diese Berichte 30, 2138. Kostanecki und Kłobski, diese Berichte 31, 720.

sei. Das Indandion, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CH_2$, löst sich in Alkali mit Orange-Farbe, das neuerdings von Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ dargestellte 2-Aethoxyflavanon,



löst sich, allerdings nur in alkoholischem Kali, mit rother Farbe.

Weitere Versuche, welche die Gewinnung von roth färbenden Farbstoffen mit einer sauren Methylengruppe im Auge haben, sind im Gange.

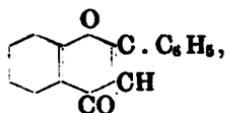
Betrachten wir nun die obige Brasileinformel, so kann sie sicher die Formel einer orange anfärbenden Verbindung sein, denn wir haben orangefärbende Farbstoffe mit dem complexen Chromophor $CO \cdot C : C$ bereits erhalten²⁾. Die Anwesenheit einer sauren Methylengruppe neben dem complexen Chromophor könnte die Nüance bis zum Roth erhöhen.

Bern, Universitätslaboratorium.

150. St. v. Kostanecki und R. v. Salis: Ueber das 3,2'-Dioxyflavanon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner).

Von der Formel des Flavons,



lassen sich zahlreiche isomere Substitutionsproducte ableiten. Es sind 8 Monoxyderivate (7 Monoxyflavone und das Flavonol) und 31 Dioxyderivate (24 Dioxyflavone und 7 Monoxyflavonole) theoretisch möglich.

Von den Monoxyflavonen sind bisher nur zwei — das 2-Oxy-³⁾ und das 3-Oxy-Flavon⁴⁾ — dargestellt worden. Von den Dioxyflavonen waren gleichfalls bis jetzt nur zwei bekannt. Es sind dies das Chrysin

¹⁾ Diese Berichte 32, 326.

²⁾ Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886. Vgl. Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947.

³⁾ Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 326.

⁴⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 795.