

keit rothe Krystalle des Chlorhydrats. Versetzt man die durch Salzsäure roth gefärbte, alkoholische Lösung mit viel Wasser, so tritt Entfärbung ein, das rothe Chlorhydrat dissociirt und der Ester fällt in Gestalt citronengelber Flocken vollständig aus. Genau das gleiche Verhalten zeigt das Condensationsproduct aus Benzoïn, sodass an der Constitutionsanalogie beider Körper nicht wohl zu zweifeln ist.

Durch Vorstehendes ist der Beweis geliefert, dass die von Hrn. Hantzsch gefolgerte Wanderung des Hydroxyls vom Azonium-Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kernes durch die in der Einleitung gegebene Gleichung auszudrücken ist, während durch die Bestimmung der Leitfähigkeit die Thatsache der Umlagerung bewiesen wird. Die Resultate dieser kleinen Untersuchung bilden daher eine nothwendige Ergänzung des von dem genannten Forscher gezogenen Schlusses.

Nun ist dieser aber der Meinung, dass derartige Umlagerungen bei den weitaus meisten, freien Azonium-Basen sehr gewöhnlich seien. Dem gegenüber möchte ich doch darauf hinweisen, dass insbesondere bei den Rosindulinen und Safraninen ganz andere Dinge festgestellt sind und dass im Besonderen an der Existenz wirklicher Azoniumhydrate nicht wohl mehr gezweifelt werden kann. Wir erwarten daher mit Interesse die Mittheilung von Hrn. Osswald's diesbezüglichen Versuchen.

Genf, 21. März 1899. Universitäts-Laboratorium.

155. C. Schall: Zur Constitutionsfrage des Brasilins.

(Eingegangen am 6. April.)

Die Möglichkeit, dass das früher von mir mit Dralle erhaltene, fast farblose Oxydationsproduct des Brasilins¹⁾ ein Pheno- γ -Pyronderivat

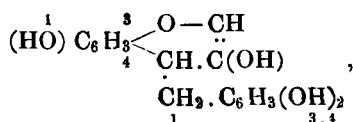
$(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) \\ \text{O} - \ddot{\text{C}}\text{H} \end{smallmatrix}$ sei, wurde vor längerer Zeit, allerdings mit dem Bedenken ausgeführt, dass ein solches Derivat gefärbt zu erwarten sei²⁾. — Da nun aber inzwischen Kostanecki und

Osius das 3.4'-Dioxyflavon $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{O} - \ddot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ ebenfalls

¹⁾ Diese Berichte 25, 19.

²⁾ l. c. 27, 528.

fast farblos erhalten haben¹⁾, so fällt genannter Einwand hinweg, und das Brasilin kann als Pyronderivat aufgefasst werden (s. u.). Zugleich erscheint, namentlich nach neueren Arbeiten (Gilbody und Perkin jun.²⁾) die Annahme eines Brenzkatechinrings im Brasilin fast sicher. Da letzterer 2 Phenolhydroxyle, das obengenannte Phenopyron, ein weiteres neben einem Hydroxyl im Pyronring und einem ätherartig gebundenen Sauerstoffatom enthält, so sind hiermit die drei Phenolhydroxyle des Brasilins, dessen viertes von wahrscheinlich alkoholartiger Natur, sowie sein fünftes Sauerstoffatom gegeben, welches nicht alkylirbar erscheint. — Macht man ferner die sehr wahrscheinliche Annahme, dass der Eingriff des Brenzkatechinrings in den Ring des Phenopyrons an Stelle der Ketogruppe des letzteren erfolge, so erscheint es als eine lockende Aufgabe der Synthese, nachzuweisen in wiefern die so in erster Linie sich bietende Constitutionsformel



(welcher kein Resultat der bisherigen Arbeiten über Brasilin direct widerspricht) mit der Wirklichkeit sich deckt.

Die Herren Feuerstein und v. Kostanecki³⁾ haben mir ihre Arbeit vor Absendung dieser Notiz persönlich mitgetheilt, in welcher die Aufstellung der vorliegenden Brasilin-Formel sich befand. Ein sicherer Beweis für die Formel des Oxydationsproductes ist erst durch diese schöne Arbeit erreicht; leider ist die Publication der letzteren unliebsam verzögert worden.

Zürich, Universitätslaboratorium.

¹⁾ l. c. 32, 325, vergl. auch 2-Aethoxyflavon (Kostanecki, Levy und Tambor) l. c. 32, 331 und 3-Oxyflavon (Emilewicz und Kostanecki) l. c. 31, 703.

²⁾ Proceedings Chem. Soc. 15, 27–29, s. auch Herzig, Wien, akad. Ber. CVII, IIb Nov. 1898.

³⁾ Vgl. dieses Heft S. 1025.