

Rhamnazin
(Tetraoxyflavonoldimethyläther)

Lignum Fernambuci.

Caesalpinia echinata Lam. — Leguminosae — Caesalpinioideae —
Eucaesalpinieae.

Bestandteile: Brasilin¹⁾.

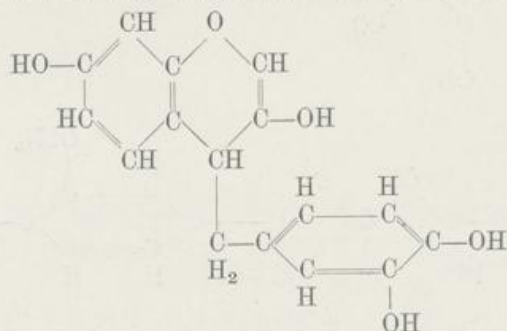
— Brasilin²⁾, $C_{16}H_{14}O_5$, bildet hellgelbe Kristalle, welche ein Molekül Wasser enthalten oder weiße, seidenglänzende, verfilzte

¹⁾ Möglicherweise ist das Brasilin in der Pflanze als Glykosid enthalten (Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe, S. 125).

²⁾ Chevreul, Ann. chim. [1] 66 (1808) 225. Bolley, Jahresb. d. Chem. 1864, 545. Kopp, B. 6 (1873) 446. Liebermann und Burg, B. 9 (1876) 1883. Wiedemann, B. 17 (1884) 194. Buschka und Erk, B. 17 (1884) 685; 18 (1885) 1142. Dralle, B. 17 (1884) 582. Schall und Dralle, B. 20 (1887) 3365; 21 (1888) 3009; 22 (1889) 1547; 23 (1890) 1430; 25 (1892) 19, 3670; 27 (1894) 527. Herzig, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 56; 15 (1894) 139; 16 (1895) 913; 19 (1898) 742; Chem. Ztg. 29 (1905) 345. Gilbody und Perkin, Proc. Chem. Soc. 15 (1899) 27; 16 (1900) 105; Chem. Centralbl. 1899, I 750; 1900, I 1292. Feuerstein und Kostanecki, B. 32 (1899) 1024. Kostanecki und Lampe, B. 35 (1902) 1667; B. 41 (1908) 1333. Bollina, Kostanecki und Tambor, B. 35 (1902) 1675. Kostanecki und Paul, B. 35 (1902) 2608, 4285. Kostanecki und Lloyd, B. 36 (1903) 2194, 2199. Pritzker, Diss., Bern 1906. Kostanecki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 302.

Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Beim Erhitzen auf 130° werden die Kristalle wasserfrei. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Ather, die Lösungen färben sich an der Luft oder auf Zusatz von Alkalien rot.

Für die Konstitution des Brasilins ist, neben anderen, die Formel



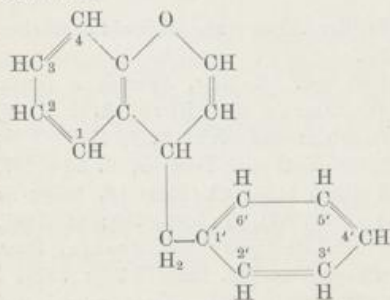
Brasilin

3-3'-4-Trioxo-Rufenol¹⁾

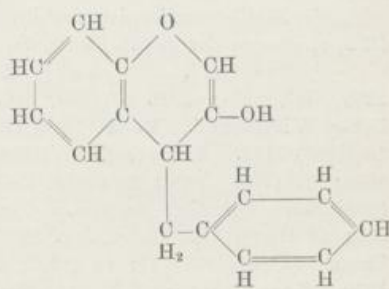
aufgestellt worden²⁾.

Beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Bleizucker entsteht eine, in weißen Nadeln kristallisierende, Bleiverbindung, $C_{16}H_{12}O_5Pb + H_2O$, bei der Acetylierung wird ein Tetraacetylderivat gebildet. Beim Verschmelzen mit Kalihydrat entsteht neben anderen Produkten Protocatechusäure und Resorcin.

¹⁾ Der dem Brasilin und auch dem Hämatoxylin zugrunde liegende Atomkomplex, das Benzylchromen wird als Rufen, die Oxyverbindung als Rufenol bezeichnet.



Rufen

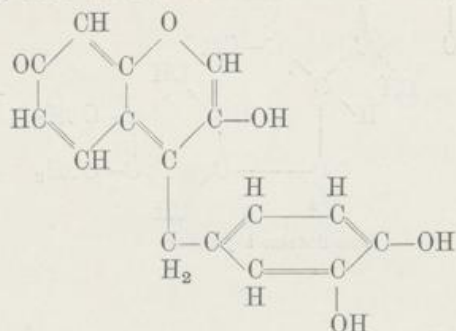


Rufenol

Das Chromen leitet sich vom Chromon (S. 425) ab, durch Ersatz der CO-Gruppe durch die CH_2 -Gruppe.

²⁾ Kostanecki und Feuerstein, l. c.

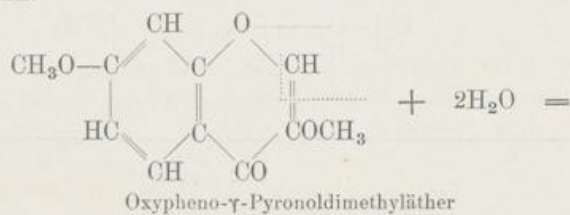
Durch Oxydation geht Brasilin über in Brasileïn, den eigentlichen Farbstoff, dem die Formel



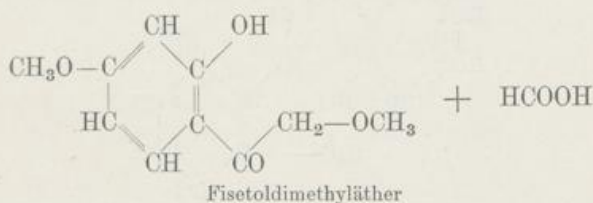
Brasileïn

zugeschrieben wird.

Beim längeren Durchleiten von Luft durch eine alkalische Brasilinlösung entsteht ein Oxydationsprodukt, das als Oxy-pheno- γ -Pyronol aufgefaßt wird und dessen Methyläther durch Kochen mit Natriumalkoholat in Fisetoldimethyläther (vgl. S. 480) aufgespalten werden kann:



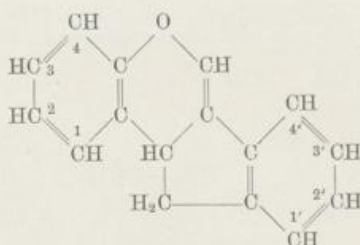
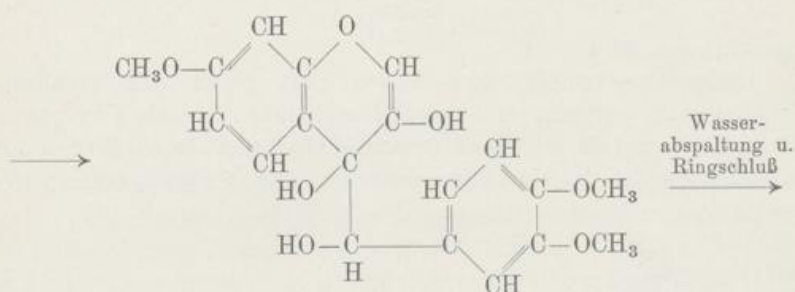
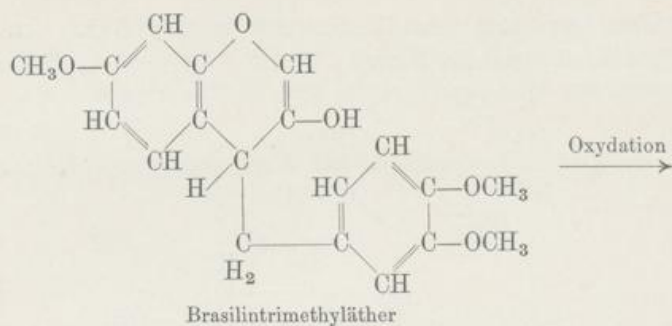
Oxypheno- γ -Pyronoldimethyläther



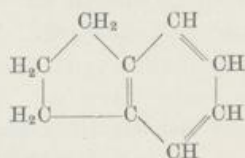
Fisetoldimethyläther

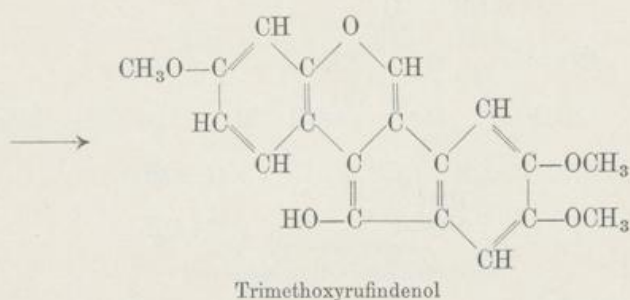
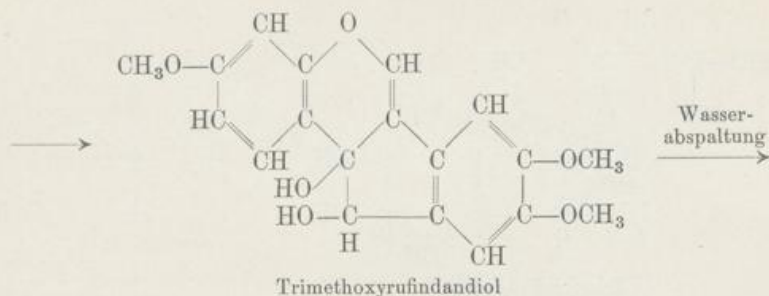
Brasilin liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat Brasilin-trimethyläther, der durch Oxydation mit Chromsäure in der Kälte in Trimethoxyrufindandiol¹⁾ übergeht. Durch Wasserabspaltung entsteht aus demselben Trimethoxyrufindenol:

¹⁾ Die dem Trimethoxy-Rufindandiol zugrunde liegende hypothetische Muttersubstanz



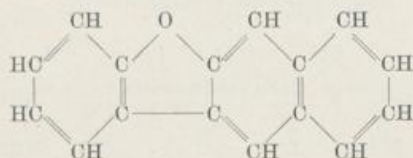
wird als Rufindan bezeichnet. Indan (Hydrinden) selbst besitzt die Formel:



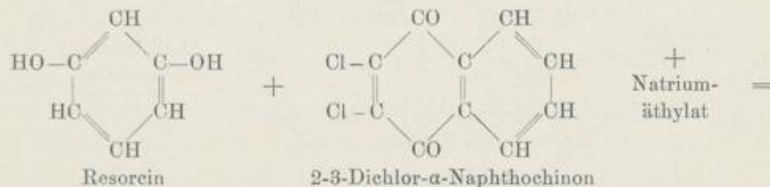


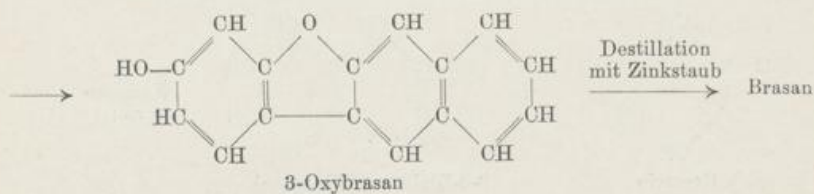
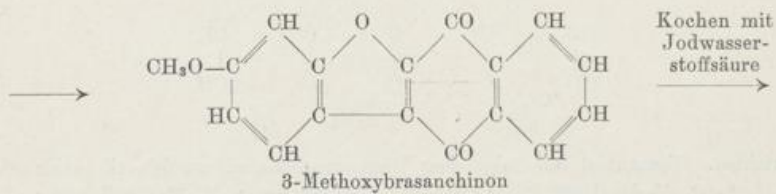
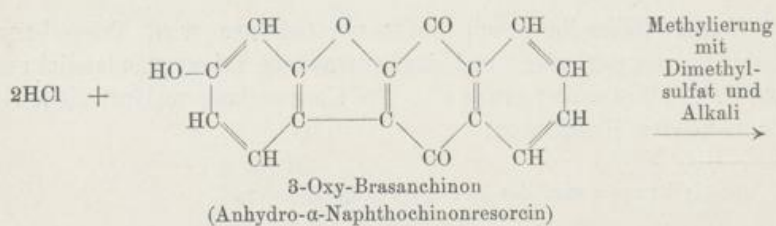
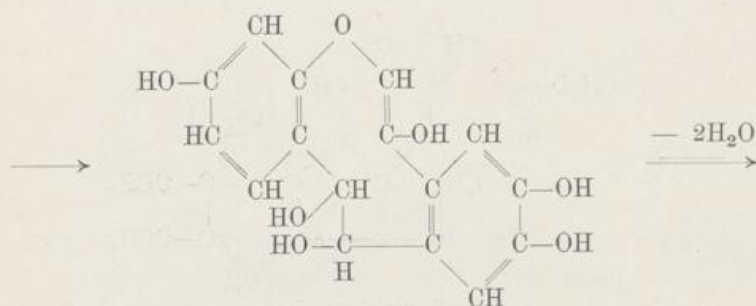
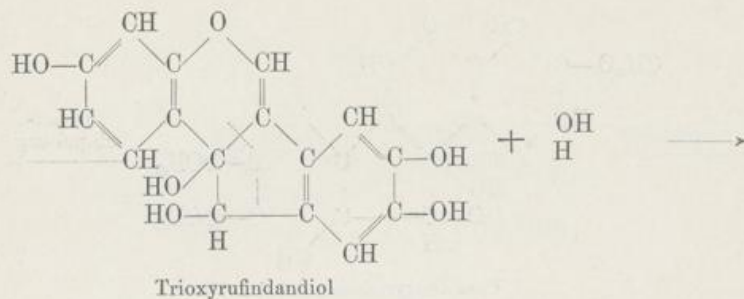
Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird Trimethoxyrufindandiol entmethyliert und das entstandene Trioxyrufindandiol umgewandelt in Tetraoxybrasan¹⁾. Die Umwandlung verläuft vielleicht nach folgenden Reaktionen:

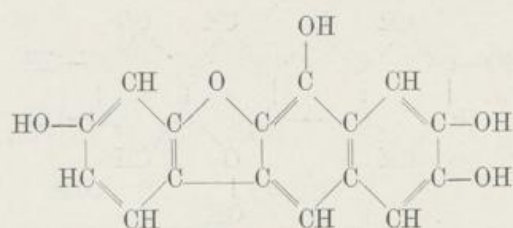
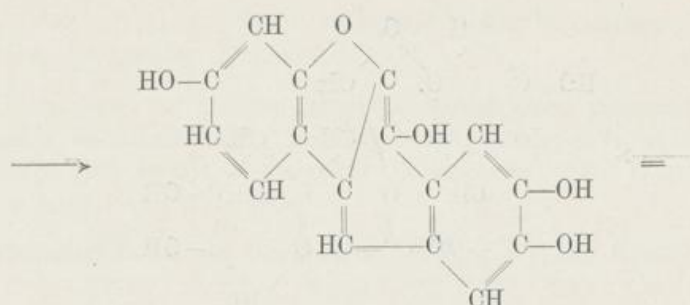
¹⁾ Als Brasan wird das $\beta\beta$ -Phenylennaphthylenoxyd



bezeichnet. Brasan ist auf folgendem Wege synthetisiert worden (Kostanecki und Lampe, **B. 41** (1908) 2373; vgl. auch Liebermann, **B. 32** (1899) 924):

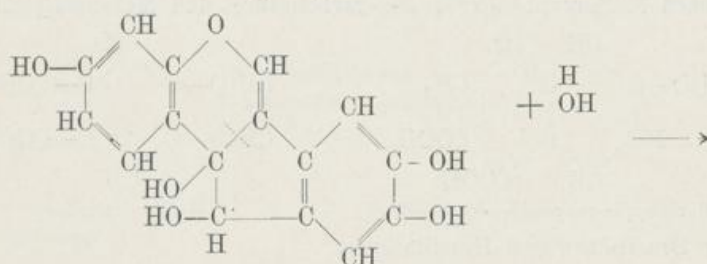






Tetraoxybrasan
(Tetraoxyphenylnaphthylenoxyd)

oder, wenn die Wasseranlagerung in anderem Sinne erfolgt:



Trioxyrufindandiol

