

mit Jodwasserstoffsäure (Analyse I), als auch durch Methyliren des 3.4-Dioxychromons mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (Analyse II). Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die, an der Luft getrocknet, ein Molekül Krystallwasser enthalten. Schmelzpunkt der entwässerten Substanz  $102^{\circ}$ .

$C_{12}H_{12}O_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.56. Gef.  $H_2O$  7.11, 7.32.

$C_{12}H_{12}O_4$ . Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.40, 65.46, » 5.45, 5.44.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 378. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Ueber ein Umwandlungsproduct der Muttersubstanz des Brasilins.

(Eingegangen am 16. Juni 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einem Jahre haben Kostanecki und Lampe <sup>1)</sup> gezeigt, dass die Einwände, welche gegen die von Feuerstein und Kostanecki <sup>2)</sup> aufgestellte Brasilinformel geltend gemacht wurden <sup>3)</sup>, nicht stichhaltig sind.

Seitdem hat diese Brasilinformel eine neue, sehr willkommene Bestätigung erfahren, indem sie auch den beobachteten Abbau <sup>4)</sup> des Brasilins in ungezwungener Weise erklärt.

Diese Resultate haben uns veranlasst, in dem Studium der Oxydationsproducte des Brasilins fortzufahren und die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki als Wegweiser für die Aufklärung der ziemlich complicirten Vorgänge bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers zu benutzen.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.

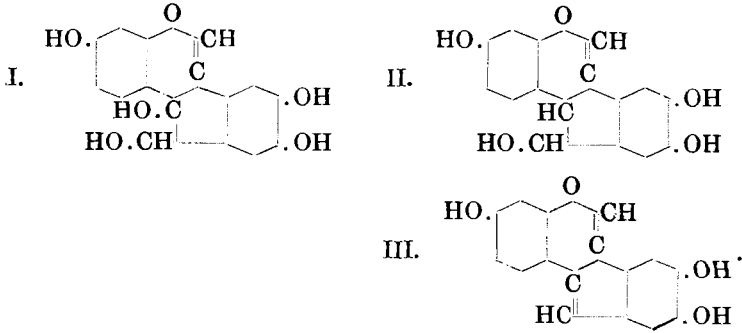
Bollina, Kostanecki und Tambor haben bereits durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers einen Körper  $C_{16}H_7(OH)_3$  erhalten, dessen Bildung sie folgendermaassen erklärt haben:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1667 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1024 [1899].

<sup>3)</sup> Die Einwände von W. H. Perkin haben Kostanecki und Lampe detaillirt widerlegt; auf eine Besprechung der Aeusserungen Herzig's über die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki verzichten wir.

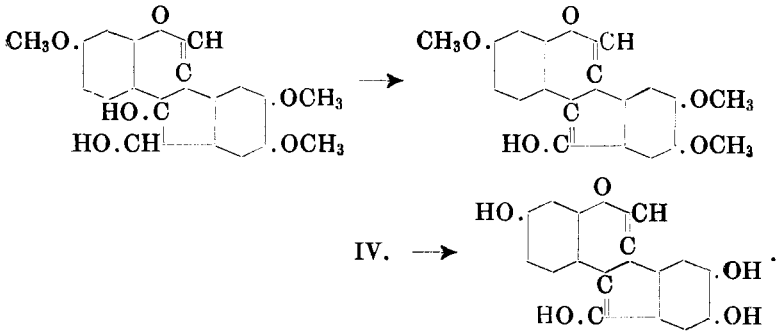
<sup>4)</sup> Bollina, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 35, 1676 [1902]; Kostanecki und Paul, diese Berichte 35, 2608 [1902].

Das entmethylirte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (I) wird reducirt und liefert die Verbindung II, welche ein Molekül Wasser verliert und den Körper III ergibt:



Diese Interpretation muss aber jetzt geändert werden, da es uns inzwischen gelungen ist, die Bildung eines Zwischenproductes  $C_{16}H_6O(OH)_4$  nachzuweisen, welches auf den sich hier abspielenden Vorgang ein ganz neues Licht wirft.

Die Verbindung  $C_{16}H_6O(OH)_4$  ist verschieden von dem Körper  $C_{16}H_6O(OH)_4$ , welchen Kostanecki und Lampe beschrieben haben, und der aus dem Oxydationsproducte des Brasilintrimethyläthers auf folgende Weise entsteht:



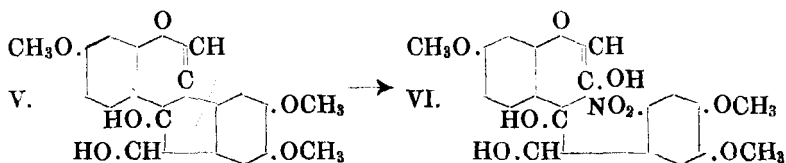
Die beiden Verbindungen  $C_{16}H_6O(OH)_4$  können nicht etwa stereoisomer sein, denn sie verhalten sich bei der Reduction<sup>1)</sup> völlig verschieden. Während die Verbindung von Kostanecki und Lampe bei weiterem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unangegriffen bleibt, wird unsere Verbindung unter diesen Bedingungen reducirt und liefert den Körper  $C_{10}H_7O(OH)_3$ , welcher bereits von Bollina, Kostanecki

<sup>1)</sup> Desgl. bei der Oxydation. Siehe die folgende Mittheilung.

und Tambor beschrieben worden ist. Destillirt man ferner die Verbindung von Kostanecki und Lampe über Zinkstaub, so erhält man ölige Producte, die für eine weitere Untersuchung nicht gerade einladend erscheinen, während unsere Verbindung hierbei einen prachtvoll krystallisirenden Körper  $C_{16}H_{10}O$  ergibt, der bedeutendes Interesse verdient, da in ihm ein Umwandlungsproduct der Muttersubstanz des Brasilins,  $C_{16}H_{14}O$ , vorliegt.

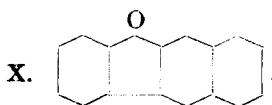
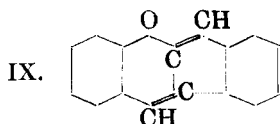
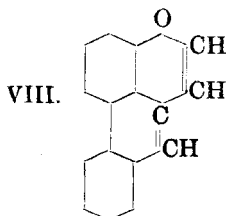
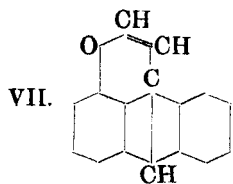
Wie kann nun aus dem entmethylirten Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (Formel I) durch Wasserabspaltung ein Körper  $C_{16}H_6O(OH)_4$  entstehen, der isomer mit der Verbindung von Kostanecki und Lampe (Formel IV) ist?

Diese Frage erscheint nicht so verwickelt, wenn man die vor Kurzem von Kostanecki und Paul erzielten Resultate berücksichtigt. Kostanecki und Paul haben gezeigt, dass durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (V) unter Sprengung des Indanringes das Nitrobrasilintrimethylätherdiol (VI) entsteht:



Durch Jodwasserstoffsäure kann ebenfalls unter Aufnahme von einem Molekül Wasser der Indanring gesprengt werden, und es kann alsdann aus dem entstandenen Hydratkörper unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser durch neue Ringschliessungen eine Verbindung  $C_{16}H_6O(OH)_4$  entstehen.

Die Ringöffnung braucht indessen nicht an derselben Stelle wie bei Anwendung der Salpetersäure zu erfolgen. Da in letzterem Falle gleichzeitig eine Nitrirung vor sich geht, so kann gerade dieser Process bei der Ringsprengung orientirend wirken. Theoretisch kann der Indanring an drei verschiedenen Stellen gesprengt werden, und es kann in jedem einzelnen Falle die Aufnahme von 1 Mol. Wasser auf zweifache Art erfolgen. Wir erhalten somit 6 Hydratkörper, die wiederum auf mehrfache Weise 2 Mol. Wasser unter Bildung neuer Ringe verlieren können. Wir möchten hier nicht alle diese Fälle ausführlich besprechen; es mag die Angabe genügen, dass man für den Körper  $C_{16}H_{10}O$  zu vier verschiedenen Formeln gelangt, die berücksichtigt werden müssen:



Die erste Formel (Formel VII) haben wir bereits experimentell widerlegt. Würde der Körper  $C_{16}H_{10}O$  diese Formel besitzen, so müssten seine gefärbten Derivate, die in der folgenden Mittheilung beschrieben sind, Abkömmlinge des von dem Einen von uns dargestellten Anthracumarins sein. Das *m*-Oxyanthracumarin<sup>1)</sup> liefert aber bei der Destillation mit Zinkstaub nicht einen Körper  $C_{16}H_{10}O$ , sondern Anthracen.

$C_{14}H_{10}$ . Ber. C 94.38, H 5.61.  
Gef. » 94.37, » 5.95.

Dieses Ergebniss lässt auch die zweite Formel (Formel VIII) recht unwahrscheinlich erscheinen, da diese Formel denselben sauerstoffhaltigen Ring wie die Formel VII enthält, der offenbar die Destillation über Zinkstaub nicht auszuhalten vermag.

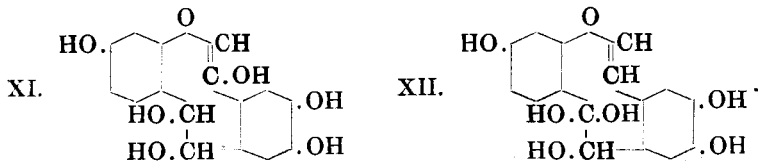
Gegen die Formel IX lässt sich der Umstand anführen, dass uns die Isolirung eines isomeren Körpers  $C_{16}H_{10}O$  aus der Verbindung IV — einer Verbindung, welche dieselbe Combination von Ringen enthält, wie die Formel IX — nicht gelungen ist. Es bleibt somit als die wahrscheinlichste Formel für den Körper  $C_{16}H_{10}O$  die Formel X übrig, die zuerst auf ihre Richtigkeit geprüft werden muss.

Da einige Phenylen-naphtylenoxyde bereits beschrieben worden sind, so haben wir die einschlägige Literatur (Graebe und Knecht, Ann. d. Chem. 202, 1; Graebe und Arx, Ann. d. Chem. 209, 141; Hönigschmid, Monatshefte für Chemie 22, 561 und 23, 823) auf's Sorgfältigste studirt und uns auch mündliche Aufklärungen von Hrn. Prof. Graebe erbeten. Wir sind zu der Ueberzeugung gelangt, dass unsere Verbindung  $C_{16}H_{10}O$  das  $\beta, \beta$ -Phenylennaphtylenoxyd sein kann, und da auch alle Eigenschaften ihrer Derivate sich sehr gut mit dieser Auffassung in Einklang bringen lassen, so wollen wir die Verbindung

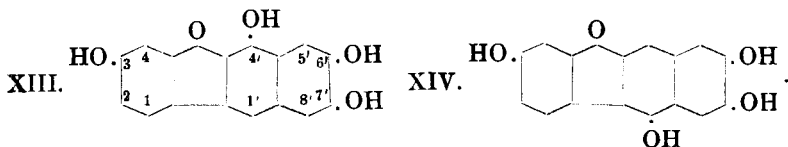
<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte 20, 3137 [1887].

$C_{16}H_{10}O$ , die wir vorläufig *Brasan*<sup>1)</sup> nennen wollen, schon heute als  $\beta, \beta$ -Phenylennaphtylenoxyd formuliren. Es kommt uns nämlich vor allem darauf an, die Umwandlungsproducte des *Brasilins* in übersichtlicher Weise zu ordnen.

Die Entstehung der Verbindung  $C_{16}H_6O(OH)_4$  aus dem entmethylirten Oxydationsproducte des *Brasilin*trimethyläthers würde sich folgendermaassen erklären. Unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure wird der Indanring an derjenigen Stelle gesprengt, an welcher er mit dem Chromenringe zusammenstösst, und es entsteht unter Aufnahme von einem Molekül Wasser entweder die Verbindung XI oder XII.



Unter Verlust von zwei Molekülen Wasser bildet sich alsdann entweder die Verbindung XIII oder XIV.



*Tetraoxybrasan* (3, 6', 7' [1' oder 4']-Tetraoxy-Phenylennaphtylenoxyd). (Formel XIII oder XIV.)

Trägt man das fein pulverisirte Oxydationsproduct des *Brasilin*trimethyläthers (2 g) in starke Jodwasserstoffsäure (20 g) ein und erwärmt das Gemisch vorsichtig, so geht die Substanz bald in Lösung, und nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Um einer Reduction der entstandenen Verbindung vorzubeugen, unterbricht man sofort die Reaction und trägt den Kolbeninhalt in Natriumbisulfidlösung ein. Der erhaltene Niederschlag krystallisirt aus verdünntem Alkohol, jedoch verfärbt er sich sehr leicht, sodass es schwierig ist, ihn im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Hingegen liefert er durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine aus Benzol oder Eisessig-Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Tetraacetylverbindung.

<sup>1)</sup> Von *brasa* (portugiesisch *braza*) = Feuergluth sind die Namen der Farbhölzer *Bresil* oder *Brasil* die der Spanier *Kimichi* (um 1190) erwähnt, abgeleitet worden. Vergl. Rupe, *Chemie der natürlichen Farbstoffe*, S. 124.

$C_{24}H_{18}O_9$ . Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.96, • 4.27.

Schmp. 208—209°. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine orange gefärbte Lösung mit starker, grüner Fluorescenz (charakteristisch auch für das beschriebene Tetraoxybrasan, sowie für seine Aether).

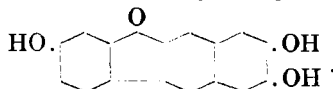
Durch Methyliren des freien Tetraoxybrasans mittels Dimethylsulfat unter den von Kostanecki und Lampe angegebenen Bedingungen erhält man in sehr guter Ausbeute ein Tetramethoxybrasan (das 3.6'.7' [1' oder 4']-Tetramethoxyphenylennaphthylenoxyd), welches aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 158° krystallisirt. Seine alkoholische Lösung fluorescirt violett.

$C_{20}H_{18}O_5$ . Ber. C 71.00, H 5.32.

Gef. » 70.82, 70.90, 70.96, » 5.55, 5.56, 5.46.

Diese Verbindung ist identisch mit dem  $\beta$ -Tetramethyldehydrobrasilin von Herzig<sup>1)</sup>.

Trioxy-Brasan (3.6'.7'-Trioxy-Phenylennaphthylenoxyd),



Erhitzt man das Tetraoxy-Brasan (Formel XIII oder XIV) einige Zeit vorsichtig mit Jodwasserstoffsäure, so wird dasselbe reducirt und liefert ein Trioxy-Brasan, welches von Bollina, Kostanecki und Tambor genauer untersucht worden ist. Das Letztere lässt sich mittels Dimethylsulfat sehr leicht methyliren und ergibt ein Trimeth-

<sup>1)</sup> Herzig (Monatshefte für Chemie 23, 177 [1902]) hat sein  $\beta$ -Tetramethyldehydrobrasilin auf folgende Weise erhalten. Er hat das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers in Alkohol vertheilt und concentrirte Schwefelsäure bis zur vollkommenen Lösung hinzugefügt. Der beim Erkalten ausgeschiedene Körper wurde alsdann mit Kali und Jodmethyl methylirt. Den nicht methylirten Körper hat Herzig merkwürdiger Weise nicht analysirt. Nach unseren Erfahrungen über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers erschien uns wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure eine ganz analoge Ringumlagerung unter Wasserabspaltung wie die Jodwasserstoffsäure bewirkt hat, indem hier ein Oxy-Trimethoxy-Brasan (das (1'- oder 4'-)Oxy-3.6'.7'-Trimethoxy-Phenylennaphthylenoxyd entstanden ist. Das ist in der That der Fall.

$C_{19}H_{16}O_5$ . Ber. C 70.37, H 4.99.

Gef. » 70.22, » 5.35.

Das Oxy-Trimethoxy-Brasan krystallisirt aus viel Alkohol in glitzernden Kryställchen, die bei 220° schmelzen. Es liefert mit concentrirter Schwefelsäure die oben angegebene, charakteristische Reaction. Beim Methyliren mittels Dimethylsulfat liefert es das 3.6'.7'-(1'- oder 4')-Tetramethoxy-Brasan.

oxy-Brasan (3.6'.7'-Trimethoxy-Phenylennaphtylenoxyd), welches in Alkohol unlöslich ist und aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmp. 244–246° krystallisirt.

$C_{19}H_{16}O_4$ . Ber. C 74.02, H 5.19.  
Gef. » 73.80, » 5.56.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen blau und ergeben eine schön violet gefärbte Lösung, die beim längeren Stehen grün wird.

#### Brasan ( $\beta, \beta$ -Phenylennaphtylenoxyd).

Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man das Trioxy-Brasan von Bollina, Kostanecki und Tambor über Zinkstaub destillirt, in weniger guter Ausbeute entsteht es aber auch aus dem 3.6'.7'-(1'- oder 4')-Tetraoxy-Brasan. Es krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen Blättern, die bei 202° schmelzen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt grünlichblau. Es ist schwer löslich in concentrirter Schwefelsäure und liefert eine farblose Lösung, die sich erst beim Erhitzen zuerst schwach bläulich, dann schwach röthlich färbt.

$C_{16}H_{10}O$ . Ber. C 88.07, H 4.58.  
Gef. » 87.86, » 4.70.

Zum Schluss möchten wir noch hervorheben, dass unter Zugrundelegung der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki die Entstehung der verschiedenen Umwandlungsproducte des Brasilintrimethyläthers sich von einem Gesichtspunkte erklären lässt. Wir führen nämlich alle die in Rede stehenden Reactionen auf Schliessung des Indenringes (Kostanecki und Lampe) oder auf Oeffnung des Indanringes (Kostanecki und Paul, sowie diese Mittheilung) zurück.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 379. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Ueber gefärbte Umwandlungsproducte des Brasilins.

(Eingeg. am 16. Juni 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Da nach unserer Auffassung das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Tetraoxy-Brasan (3.6'.7' (1' oder 4')-Tetraoxy-Phenylennaphtylenoxyd) ein  $\alpha$ -Naphtolderivat ist, so haben wir versucht, seine Derivate zu  $\alpha$ -Naphtochinonabkömmlingen zu oxydiren.

Wir haben in der That sowohl aus seiner Acetylverbindung als auch aus seinem Trimethyläther Oxydationsproducte erhalten, die wir als  $\alpha$ -Naphtochinonderivate auffassen möchten.