

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.

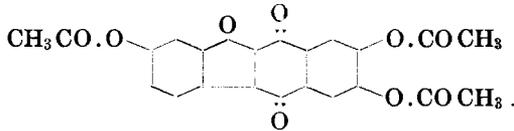
Bern, Universitätslaboratorium.

#### 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.

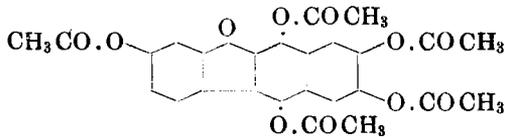
3.6'.7'-Triacetoxy-Brasanchinon<sup>1)</sup>,

Zu einer Lösung von 3.6'.7' (1' oder 4')-Tetraacetoxy-Brasan in Eisessig setzt man Chromsäure ( $\frac{1}{2}$  Gew.), ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzu. Nach 3-stündigem Stehenlassen fällt man das entstandene Product mit Wasser und krystallisirt es mehrmals aus Eisessig um. Man erhält so mikroskopisch kleine, gelbe Nadelchen, die bei  $281^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen.

$C_{22}H_{14}O_8$ . Ber. C 62.56, H 3.31.

Gef. » 62.71, » 3.34.

## 3.1'.4'.6'.7'-Pentaacetoxy-Brasan,

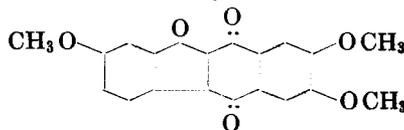


Der beschriebene Chinonkörper nimmt, wenn man ihn der acetylirenden Reduction von Liebermann<sup>2)</sup> mittels Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron unterwirft, zunächst zwei Wasserstoffatome auf, offenbar unter Umwandlung der Carbonylsauerstoffe in Hydroxyle, welch' Letztere dann acetylrbar werden. Auf diese Weise entsteht eine farblose Verbindung, welche aus Eisessig in Nadelchen vom Schmp.  $268^{\circ}$  krystallisirt.

$C_{26}H_{20}O_{11}$ . Ber. C 61.42, H 3.93.

Gef. » 61.27, » 4.08.

## 3.6'.7'-Trimethoxy-Brasanchinon,



Das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene (1' oder 4')-Oxy-3.6'.7'-Trimethoxy-Brasan lässt sich gleichfalls durch Chromsäure zu einem Chinon-Körper oxydiren. Derselbe krystallisirt aus Eisessig

<sup>1)</sup> Den dieser Acetylverbindung zu Grunde liegenden Farbstoff haben wir noch nicht in reinem Zustande erhalten. Er scheint die Thonerdebeize grün anzufärben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 442 [1888].

in schönen, orangerothen Nadeln, die bei 260° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen.

$C_{19}H_{14}O_6$ . Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.23, 67.55, » 4.23, 4.17.

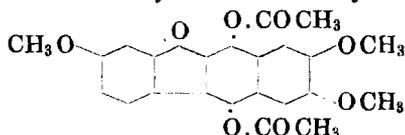
Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird dieser Körper in das 3.6'.7'-Trioxy-Brasan übergeführt, welches in Form seines Trimethyläthers analysirt wurde:

$C_{19}H_{16}O_4$ . Ber. C 74.02, H 5.19.

Gef. » 74.22, 74.29, » 5.16, 5.24.

Destillirt man das 3.6'.7'-Trimethoxy-Brasanchinon über Zinkstaub, so entsteht das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Brasan.

### 3.6'.7'-Trimethoxy-1.4-Diacetoxy-Brasan,



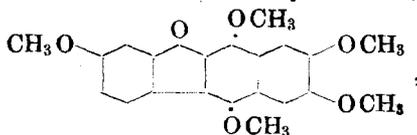
Durch Reduction und gleichzeitige Acetylierung liefert das 3.6'.7'-Trimethoxy-Brasanchinon das Acetylproduct seiner Leukoverbindung, welches aus Eisessig oder Eisessig-Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 254—255° krystallisirt.

$C_{23}H_{20}O_8$ . Ber. C 65.09, H 4.71.

Gef. » 64.91, 65.13, 65.40, » 4.45, 4.58, 4.68.

Beim Kochen mit Natronlauge wird diese Verbindung verseift; die Isolirung der entstandenen Leukoverbindung gelang nicht, weil sich dieselbe zu leicht zu dem 3.6'.7'-Trimethoxy-Brasanchinon oxydirte. Lässt man jedoch auf das Verseifungsproduct sofort Dimethylsulfat einwirken, so erhält man das

### 3.1'.4'.6'.7'-Pentamethoxy-Brasan,



welches aus Eisessig-Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 167° krystallisirt.

$C_{21}H_{20}O_6$ . Ber. C 68.49, H 5.30.

Gef. » 68.77, » 5.26.

Bern, Universitätslaboratorium.