

380. St. v. Kostanecki und A. Rost: Naphtalin aus  
Umwandlungsproducten des Hämatoxylins.

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

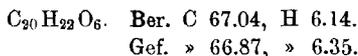
Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen über das Brasilin haben wir unternommen, auch die Oxydationsproducte des Hämatoxylintetramethyläthers in übersichtlicher Weise zu ordnen.

Methylierung des Hämatoxylins.

In seiner letzten Mittheilung über das Hämatoxylin giebt W. H. Perkin<sup>1)</sup> an, dass diese Substanz sich sehr vortheilhaft nach der von Kostanecki und Lampe für das Brasilin angegebenen Methode methylieren lässt. Ohne die von W. H. Perkin angeführte Vorschrift zu beanstanden, geben wir die unsrige hier kurz an.

In einem 5-Liter-Kolben löst man 50 g Hämatoxylin in wenig heissem Alkohol auf, stellt den Kolben unter einen guten Abzug und setzt rasch 120 g Dimethylsulfat und 90 g heisser, 40-procentiger Natronlauge hinzu. Es tritt eine sehr heftige Reaction ein, die aber bald nachlässt. Nach dem Erkalten setzt man Wasser hinzu (3-faches Volumen) und filtrirt den nach 12 Stunden abgeschiedenen Niederschlag ab.

Der fast weisse Filtrerrückstand wird behufs vollständiger Reinigung aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Man erhält so weisse Prismen, die bei 142° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich gelber Farbe gelöst werden.



Oxydation des Hämatoxylintetramethyläthers durch  
Chromsäure.

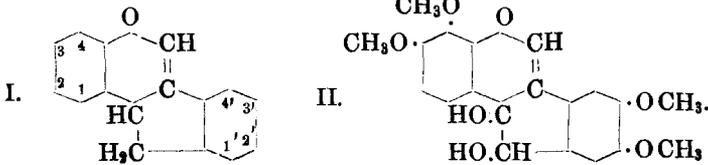
Wie Gilbody und W. H. Perkin<sup>2)</sup> gezeigt haben, bildet sich bei der Oxydation des Hämatoxylintetramethyläthers<sup>3)</sup> durch Chromsäure ein Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , den sie Tetramethylhämatoxylin genannt haben. Diesen Namen möchten wir nicht gebrauchen, da, wie aus der Arbeit von Kostanecki und Lampe folgt, dieser Körper kein Keton, sondern ein Diol ist. Wir schlagen vor, die hypothetische

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 1059 [1902].

<sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 27; Chem. Centralbl. 1899, 750.

<sup>3)</sup> Die Constitutionsformel des Hämatoxylins s. in der Arbeit von Bollina Kostanecki und Tambor, diese Berichte 35, 1678 [1902].

Verbindung I mit dem Namen Rufindan<sup>1)</sup> zu bezeichnen und das Chromsäureoxydationsproduct des Hämatoxylintetramethyläthers (Formel II) 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiol zu nennen.



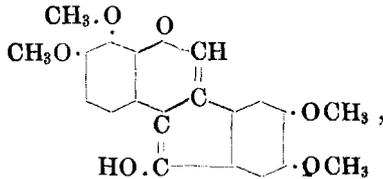
Das 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiol wurde auf ganz dieselbe Weise dargestellt, wie Kostanecki und Lampe das Chromsäureoxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers, das 3.2'.3'-Trimethoxy-Rufindandiol, gewonnen haben. Das erhaltene Product besass die von W. H. Perkin angegebenen Eigenschaften.

$C_{20}H_{30}O_7$ . Ber. C 64.51, H 5.37.

Gef. » 64.65, » 5.58.

#### Wasserabspaltung aus dem 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiol.

Durch kurzes Kochen des 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhielten wir sowie W. H. Perkin eine Acetylanhydroverbindung, die wir als die Acetylverbindung des 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindenols auffassen möchten, und durch Verseifung derselben das 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindenol,



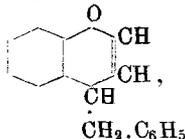
in völlig reinem Zustande.

Analyse des 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindenols:

$C_{20}H_{18}O_6$ . Ber. C 67.79, H 5.08.

Gef. » 67.82, » 5.19.

<sup>1)</sup> Den Namen »Rufen« möchten wir für die Muttersubstanz des Brasilins und des Hämatoxyllins, das Benzylchromen,



reserviren.

Analyse seiner Acetylverbindung:

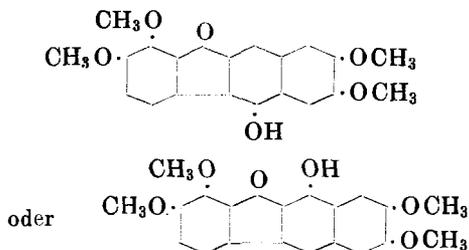
$C_{22}H_{20}O_7$ . Ber. C 66.66, H 5.05.

Gef. • 66.58, » 5.11.

Umlagerung des 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiols unter Wasserabspaltung zum (1' oder 4')-Oxy-3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasan.

Das Studium der Einwirkungsproducte der Jodwasserstoffsäure auf die Rufindandiole beansprucht viel Zeit und Mühe. Wir haben deshalb, um schneller zu Derivaten des Brasans ( $\beta\beta$ -Phenylennaphthylenoxyds) zu gelangen, die Umlagerung des 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiols mittels Schwefelsäure bewirkt<sup>1)</sup>.

Das 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindandiol wurde in wenig Alkohol suspendirt und durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Auf Wasserzusatz zu dem erkalteten Reaktionsgemisch erhielten wir einen Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie das 3.4.2'.3'-Tetramethoxy-Rufindenol (s. o.) besitzt, jedoch von diesem völlig verschieden ist. Nach der Arbeit von Kostanecki und Lloyd war zu erwarten, dass hier eine Umlagerung unter Wasserabspaltung stattgefunden hat und dass das (1' oder 4')-Oxy-3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasan,



entstanden ist. Die bisherige Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt.

Das (1' oder 4')-Oxy-3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasan krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 218° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen.

$C_{20}H_{18}O_6$ . Ber. C 67.79, H 5.08.

Gef. » 67.67, » 5.18.

Seine Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 196° schmelzen.

$C_{22}H_{20}O_7$ . Ber. C 66.66, H 5.05.

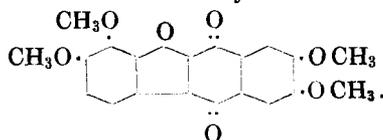
Gef. » 66.73, » 5.21.

<sup>1)</sup> Vergl. die Darstellung des (1' oder 4')-Oxy-3.6'.7'-Trimethoxy-Brasans in der vorstehenden Mittheilung von Kostanecki und Lloyd.

Beim Methyliren mittels Dimethylsulfat erhält man das 3.4.(1' oder 4').6'.7'-Pentamethoxy-Brasan, welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 174° krystallisirt. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure roth.

$C_{21}H_{20}O_6$ . Ber. C 68.47, H 5.43.  
Gef. » 68.66, » 5.56.

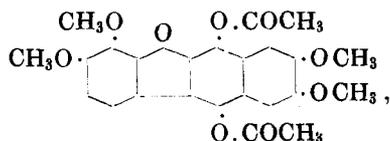
3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasanchinon,



Setzt man zu einer Lösung von (1' oder 4')-(Oxy-3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasan in Eisessig Chromsäure (1/3 Gew.), ebenfalls in Eisessig gelöst, langsam hinzu, so erhält man einen aus Eisessig-Alkohol in schönen, bordeauxrothen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 264° schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe löst.

$C_{20}H_{16}O_7$ . Ber. C 65.21, H 4.34.  
Gef. » 65.04, » 4.53.

Durch Reduction unter gleichzeitiger Acetylirung nach der Liebermann'schen Methode liefert er das 3.4.6'.7'-Tetramethoxy-1'.4'-Diacetoxy-Brasan,



welches aus Eisessig-Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 234° krystallisirt.

$C_{24}H_{22}O_9$ . Ber. C 63.43, H 4.84.  
Gef. » 63.05, » 4.93.

Destillation der beschriebenen Brasanderivate über  
Zinkstaub.

Sowohl das (1' oder 4')-Oxy-3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasan wie auch das 3.4.6'.7'-Tetramethoxy-Brasanchinon liefern bei der Destillation über Zinkstaub ein festes Sublimat, dessen Hauptmenge<sup>1)</sup> aus Naphtalin besteht.

<sup>1)</sup> Neben Naphtalin entstehen geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Körpers, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

$C_{10}H_8$ . Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.54, » 6.25.

Es ist merkwürdig, dass die in Rede stehenden Umwandlungsproducte des Hämatoxylin's bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin ergeben, während aus den entsprechenden Umwandlungsproducten des Brasilins das Brasan entsteht. Der Nachweis des Naphtalinkerns in diesen Umwandlungsproducten des Hämatoxylin's bildet aber für die theoretischen Ableitungen von Kostanecki und Lloyd (s. die vorstehenden Mittheilungen) eine starke Stütze.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 381. M. Conrad und K. Hock: Formaldehydderivate der Urethane.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Krystallisirtes Methylendiurethan ist bisher nicht erhalten worden. Nach Curtius (Journ für prakt Chem. [2] 52, 225) soll Methylendiurethan in Form einer öligen Flüssigkeit beim Eindampfen der ätherischen Lösung von Malonsäureazid mit Alkohol entstehen.

Anhydroformaldehydurethan bildet sich nach C. A. Bischoff und F. Reinfeld (diese Berichte 36, 39 [1903]) durch Condensation von Urethan mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure, jedoch in so geringer Menge, dass das zur Bestimmung der Molekulargrösse nöthige Material nicht gewonnen werden konnte.

Es wurde nun gefunden, dass bei der Condensation von Formaldehyd mit Urethan je nach Art und Dauer der Einwirkung und der Formaldehydmengen, sowohl Methylendiurethan als Anhydroformaldehydurethan leicht und in guter Ausbeute krystallisirt erhalten werden kann. Arbeitet man bei niedriger Temperatur und mit verdünnten Lösungen, so erhält man vorzugsweise Methylendiurethan; leitet man jedoch die Einwirkung so, dass die Reactionswärme zur vollen Geltung kommt oder unterstützt man diese durch Erhitzen, so bildet sich, im Gegensatz zu den Angaben von C. A. Bischoff und F. Reinfeld, ein in Wasser schwer lösliches Oel, das durch geeignetes Verfahren in Krystalle verwandelt werden kann.

#### I. Methylendiurethan.

178 Th. (2 Mol.) Urethan werden in 1000 Th. kalten Wassers gelöst und dieser Lösung unter Kühlung 75 Th. (1 Mol.) 40-procentige Formaldehydlösung und 2—3 Th. concentrirte Salzsäure zuge-