

und Ligroin; Magnesiämischung gibt in ammoniakalischer Lösung keine Fällung.

0.1347 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 0 ccm N.

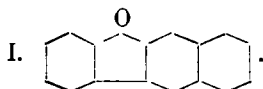
C₁₄H₁₅O, Δs. Ber. C 52.17, H 4.66, N 0.

Gef. » 51.67, » 4.77, » 0.

402. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Brasan aus Naphthalin.

(Eingegangen am 24. Juni 1908.)

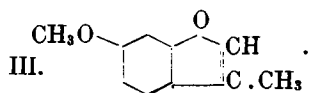
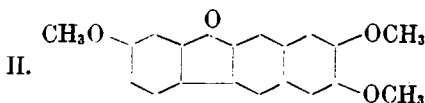
Vor fünf Jahren haben Kostanecki und Lloyd¹⁾ ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins, das sogenannte Brasan, beschrieben, dem sie auf Grund der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki die Formel des β-Phenylen-naphthylen-oxyds (I) zuerteilt haben:



Gegen die Richtigkeit dieser Auffassung sind diskutierbare²⁾ Einwände nicht erhoben worden, sie wurde vielmehr durch die Feststellung folgender Tatsachen bestätigt:

1. Diejenigen Umwandlungsprodukte, welche in der Brasilinreihe Brasan ergeben, liefern in der Hämatoxylinreihe Naphthalin³⁾ (Nachweis des Naphthalinkerns im Brasan).

2. Das aus dem Brasilin erhaltene 3.6'.7'-Trimethoxybrasan (II) zeigt ein ähnliches Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure wie sein Analogon, das 5-Methoxy-2-Methylcumaron⁴⁾ (III) (Hinweis auf den Cumaronkern im Brasan):



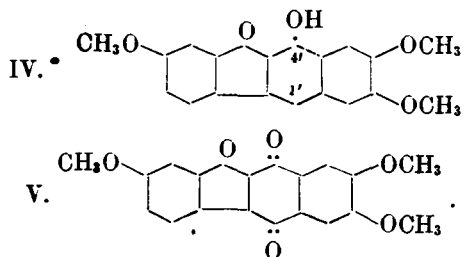
¹⁾ Diese Berichte **36**, 2193 [1903].

²⁾ Eine Besprechung der Bemerkungen Herzigs (Monatsh. für Chem. **25**, 875 [1904]) über die Arbeiten von Kostanecki und Lloyd halten wir nach wie vor für zwecklos.

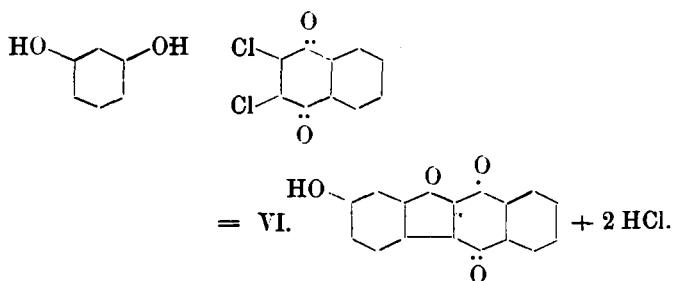
³⁾ Kostanecki und Rost, diese Berichte **36**, 2202 [1903].

⁴⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte **41**, 1333 [1908].

3. Das aus dem (1' oder 4')-Oxy-3.6'.7'-Trimethoxybrasan (IV) erhaltene 3.6'.7'-Trimethoxybrasanchinon¹⁾ (V) reagiert nicht mit *o*-Toluyldiamin und verhält sich wie ein *p*-Chinon (Nachweis, daß das Brasan ein $\beta\beta$ -Naphthalinderivat ist):



In der heutigen Mitteilung erbringen wir auf synthetischem Wege den Beweis unserer Brasanformel, der sich hier ohne alle Schwierigkeiten führen ließ. Es hat nämlich Liebermann²⁾ schon 4 Jahre vor dem Erscheinen der Arbeiten von Kostanecki und Lloyd durch Einwirkung von 2.3-Dichlor- α -Naphthochinon auf Resorcin bei Gegenwart von Natriumäthylat das »Anhydro- α -Naphthochinonresorcin« (VI)³⁾ erhalten, welches als das 3-Oxy-Brasanchinon aufgefaßt werden kann:

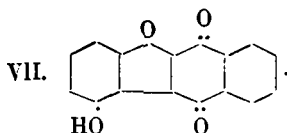


Nach unseren Erfahrungen konnte es keinem Zweifel unterliegen, daß sich diese Verbindung in ganz derselben Weise wie unsere

¹⁾ Kostanecki und Lloyd, diese Berichte 36, 2200 [1903].

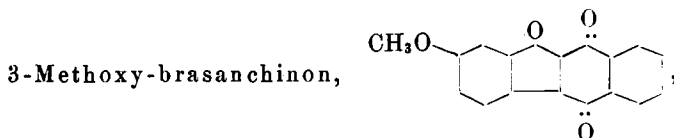
²⁾ Diese Berichte 32, 924 [1899].

³⁾ Daß dem Anhydro- α -Naphthochinonresorcin die Formel VI und nicht die theoretisch noch mögliche Formel VII zukommt, ist sehr wahrscheinlich, jedoch nicht streng bewiesen:



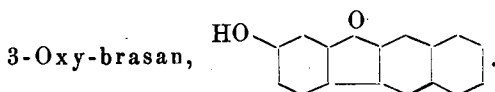
Brasanchinonderivate zum Brasan abbauen lassen würde, was der Versuch denn auch ergab.

Zur weiteren Charakteristik des 3-Oxybrasanchinons sei zunächst erwähnt, daß es sich wie die Oxyanthrachinone sublimieren läßt. Man erhält so zu Flocken vereinigte, orangegelbe, breite Nadeln, welche bei 320° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bläulich-grüner Farbe lösen. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali läßt es sich leicht in das



überführen, welches nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin und Auswaschen mit warmem Alkohol in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 290° erhalten wird. Es ist ganz ebenso wie das 3.6'.7'-Trimethoxybrasanchinon bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillierbar und verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure wie die nicht methylierte Verbindung.

C₁₇H₁₀O₄. Ber. C 73.38, H 3.60.
Gef. » 73.12, » 4.02.



Wie früher festgestellt, liefert das 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure das 3.6'.7'-Trioxybrasan. In ganz derselben Weise läßt sich auch das 3-Methoxy-brasanchinon in das 3-Oxybrasan überführen. Der durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wurde mit warmer, verdünnter Natronlauge aufgenommen, nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so fast weiße, kleine, dicke, zusammengegrupperte Kryställchen vom Schmp. 255°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Sie sind in Natronlauge ziemlich schwer löslich, die Lösung ist farblos und fluoresciert blau. Auch die verdünnte, alkoholische Lösung der reinen Verbindung zeigt bläuliche Fluorescenz¹⁾.

¹⁾ Bollina, Kostanecki und Tambor (diese Berichte **35**, 1675 [1902]) haben das 3.6'.7'-Trioxybrasan folgendermaßen beschrieben: »schwach grau gefärbte Blättchen, die bei 350° schmelzen und deren alkoholische Lösung

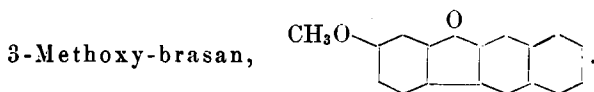
$C_{16}H_{10}O_2$. Ber. C 82.05, H 4.27.
Gef. » 81.91, » 4.67.

Durch kurzes Kochen des 3-Oxybrasans mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht das

3-Acetoxy-brasan, $C_{16}H_9O(O.CO.CH_3)$,

welches aus ziemlich viel Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 196—197° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung fluoresciert schwach bläulich.

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.
Gef. » 78.47, » 4.55.



Durch energisches Behandeln¹⁾ mit Dimethylsulfat und Alkali läßt sich das Oxybrasan glatt methylieren. Das entstandene 3-Methoxybrasan krystallisiert aus viel Alkohol in weißen, langgestreckten Blättchen, welche bei 205—206° schmelzen. Ihre Lösung in reiner, konzentrierter Schwefelsäure ist zunächst rosenrot gefärbt und fluoresciert grünlich. Nach kurzem Stehen wird sie fuchsinrot und auf Zusatz von einer Spur Eisenchlorid rotviolett.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.26, H 4.84.
Gef. » 82.13, » 5.03.

$\beta\beta$ -Phenylen-naphthylen-oxyd (Brasan) (Formel I).

Destilliert man das 3-Oxybrasanchinon oder besser das 3-Oxybrasan über Zinkstaub, so entsteht das $\beta\beta$ -Phenylennaphthylenoxyd, welches aus Alkohol in schönen Blättern krystallisiert, bei 202° schmilzt und mit dem aus dem Brasilin erhaltenen Brasan identisch ist. Das Gemisch beider Präparate schmolz scharf bei 202°.

$C_{16}H_{10}O$. Ber. C 88.07, H 4.58.
Gef. » 87.92, » 5.00.

Diese Tatsache zeigt, daß Kostanecki und Lloyd diejenigen Umwandlungsprodukte des Brasilins und des Hämatoxylin, welche sie als Brasanderivate beschrieben haben, richtig formuliert haben,

zuerst blau, dann grün gefärbt wird. Sie sind in Natronlauge leicht löslich, die Lösung ist farblos und fluoresciert blau. Auch die verdünnte, alkoholische Lösung der reinen Verbindung zeigt bläuliche Fluoreszenz.

¹⁾ Vergl. Kostanecki und Lampe, diese Berichte 41, 1331 [1908].

und daß die Brasilin-formel von Feuerstein und Kostanecki sie bei der komplizierten Ableitung der Konstitution der Brasanderivate nicht im Stiche gelassen hat.

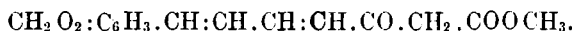
Bern, Universitätslaboratorium.

403. E. Winzheimer: Über die Identität von Methysticol und Piperonylen-aceton.

[Mitteilung aus der Chemischen Fabrik J. D. Riedel, A.-G., in Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Vor 20 Jahren berichtete Pomeranz¹⁾ über das Methysticin, einen krystallisierten, stickstofffreien Körper, den bereits frühere Autoren²⁾ aus der Kawa, der Wurzel von *Piper methysticum*, einer auf den Südsee-Inseln heimischen Piperacee, gewonnen hatten. Er stellte für diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_5$ und die Gegenwart einer Methoxylgruppe fest. Mittels Kalilauge verseifte er die neutrale Verbindung zur Methysticinsäure, $C_{14}H_{12}O_5$, als deren Methylester er das Methysticin erkannte. Beim Erhitzen der Methysticinsäure über ihren Schmelzpunkt, wie auch durch Einwirkung von Mineralsäuren auf diese Säure oder auf das Methysticin selbst erhielt er unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Methysticol, $C_{13}H_{12}O_3$, das zur Bildung eines Phenylhydrazons befähigt war. Die Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte ihm neben etwas Piperonal hauptsächlich Piperonylsäure. Pomeranz wies auf die Ähnlichkeit hin, die dieses chemische Verhalten der Methysticinsäure und ihres Esters mit den β -Ketosäuren und ihren Estern, namentlich mit der Benzoylessigsäure zeige, und war geneigt, das Methysticin als den Methylester einer Piperinoylessigsäure aufzufassen, dem folgende Strukturformel zukomme:



Hiernach wäre das Methysticol ein Keton der Struktur:



Nun hat M. Scholtz³⁾ im Anschluß an seine gemeinsam mit A. Ladenburg⁴⁾ ausgeführten Arbeiten zur Synthese der Piperin-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **9**, 863 [1888]; **10**, 783 [1889].

²⁾ O'Rorke und Goble, Compt. rend. **50**, 598 [1860]. Cuzent, Compt. rend. **52** 205 [1861]. Noeltig und Kopp, Le Monit. scientif. **1874**, 920.

³⁾ Diese Berichte **28**, 1193 [1895]. ⁴⁾ Diese Berichte **27**, 2958 [1894].