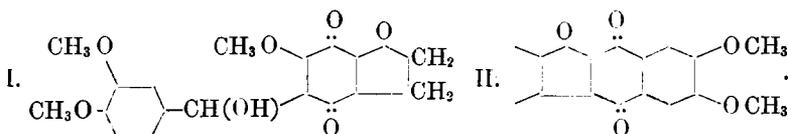


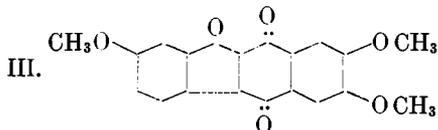
476. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Zur Kenntnis der Brasanchinone.

(Eingegangen am 3. August 1908.)

Die Cumarongruppe hat in letzter Zeit bedeutend an Interesse gewonnen, da zu ihr nicht allein einige Umwandlungsprodukte des Brasilins und des Hämatoxylin gehören, sondern ihr auch höchst wahrscheinlich das Catechin zuzuzählen ist. Der durch Oxydation des Catechintetramethyläthers erhaltene Catechontrimethyläther (I) zeigt in der Tat in seinen Eigenschaften mit den aus dem Brasilin und Hämatoxylin erhaltenen Brasanchinonen (II) manche Analogie.



Da er sich mit Salpetersäure in ein schön krystallisierendes Nitroderivat (Mononitro-Catechontrimethyläther¹⁾) überführen läßt, so lag es nahe, auch das vom Brasilin aus leicht zugängliche 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon (III)



derselben Reaktion zu unterwerfen. Der Versuch hat gezeigt, daß die letztere Verbindung mit Salpetersäure tatsächlich leicht ein Trinitroprodukt ergibt.

Trinitro-3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon.

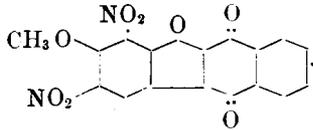
Trägt man das fein pulverisierte 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon in Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) ein, so geht es vollkommen in Lösung, und auf Zusatz von Wasser erhält man einen hellgelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag, der behufs vollständiger Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so orangegelbe Nadeln, welche bei 275° unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig verpuffen.

$C_{19}H_{11}N_3O_{12}$. Ber. C 48.20, H 2.32, N 8.88.

Gef. » 47.87, » 2.83, » 9.14.

¹⁾ Karnowski und Tambor, diese Berichte **35**, 2408 [1902]; Kostanecki und Lampe, diese Berichte **39**, 4013 [1906].

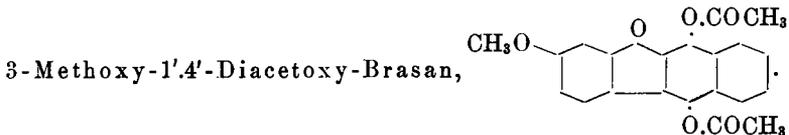
(2.4)?-Dinitro-3-Methoxy-brasanchinon,



In der gleichen Weise läßt sich auch das von uns vor kurzem auf synthetischem Wege dargestellte 3-Methoxy-brasanchinon nitrieren. Es entsteht aber hier nicht ein Trinitro-, sondern ein Dinitroprodukt, Anscheinend treten in diesem Falle die beiden Nitrogruppen in den Resorcinkern, während die dritte Nitrogruppe des obigen Trinitroderivats im Naphthalinrest stehen dürfte.

Das Dinitro-3-Methoxy-brasanchinon krystallisiert aus Eisessig in kleinen, dicken, gut ausgebildeten Kryställchen, welche bei 253—254° unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen.

$C_{17}H_9N_2O_8$. Ber. C 55.43, H 2.17, N 7.60.
Gef. » 55.25, » 2.73, » 7.88.



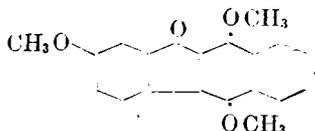
Um das 3-Methoxy-brasanchinon in derselben Weise wie früher das 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon zu charakterisieren, haben wir es durch Reduktion und gleichzeitige Acetylierung in die Acetylverbindung seiner Leukoverbindung übergeführt. Diese krystallisiert aus Eisessig-Alkohol in weißen, prismatischen Nadeln, welche bei 195—196° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und intensiver, dunkelgrüner Fluorescenz ¹⁾ aufgenommen werden.

$C_{21}H_{16}O_6$. Ber. C 69.23, H 4.40.
Gef. » 68.92, » 4.76.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird diese Verbindung verseift; läßt man auf das Verseifungsprodukt sofort Dimethylsulfat einwirken, so erhält man das

¹⁾ Das 3.6'.7'-Trimethoxy-1'.4'-Diacetoxy-Brasan (Kostanecki und Lloyd, diese Berichte 36, 2201 [1903]) wird von konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe und intensiver grüner Fluorescenz gelöst.

3.1'.4'-Trimethoxy-Brasau,



welches aus ziemlich viel Alkohol in weißen Blättern vom Schmp. 165° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung fluoresciert schwach bläulich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie die eben beschriebene Acetylverbindung.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 74.02, H 5.20.

Gef. » 74.07, » 5.51.

Bern, Universitätslaboratorium.

477. E. Wedekind: Über quartäre Phenacyl-ammoniumsalze.

(34. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. August 1908.)

Die kürzlich in diesen »Berichten« (41, 2630 ff. [1908]) erschienene Untersuchung von J. v. Braun über die Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbindungen gibt mir Veranlassung, über die dort erwähnten bezw. in Aussicht gestellten Versuche meinerseits zur Darstellung von quartären Phenacylammoniumsalzen kurz zu berichten. Vor 6 Jahren hatte ich schon in Gemeinschaft mit F. Oberheide an dem Beispiel des Phenacyl-methyl-äthyl *p*-tolyl-ammoniumbromids gezeigt²⁾, daß die Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf Tertiärbasen vom Typus des Dimethylanilins — bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln — zunächst zu den erwarteten sauerstoffhaltigen Quartärsalzen (R)₃N(CH₂.CO C₆H₅)Hlg führt. Letztere sind allerdings z. T. ziemlich unbeständig, und gerade das Produkt aus Dimethylanilin und Bromacetophenon zeigte zunächst so wenig erquickliche Eigenschaften, daß einstweilen auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde. Der Gegenstand hat aber dennoch einiges Interesse, weil W. Städel und O. Siepermann³⁾ in ihren beiden Arbeiten »Über

¹⁾ Die letzte Mitteilung s. diese Berichte 41, 2659 [1908].

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 775 [1902].

³⁾ Diese Berichte 13, 841 [1880]; 14, 984 [1881]; vergl. auch A. Weller, diese Berichte 16, 26 [1883].