

α -Fenchol-dinitrobenzoat: Schmp. 139—140°; α_D^{19} : -0.68^0 ($c = 2.08$ in Benzol, 2 dm); daraus $[\alpha]_D^{19}$: -16.3^0 .

β -Fenchol-dinitrobenzoat: Schmp. 150—153°; α_D^{19} : $+0.11^0$ ($c = 1.94$ in Benzol, 2 dm); daraus $[\alpha]_D^{19}$: $+2.85^0$.

Misch-Schmelzpunkte mit den reinen Dinitrobenzoaten aus Fenchol (α -Verb.: Schmp. 140.5°, $[\alpha]_D^{20}$: -18.4^0 ; β -Verb.: Schmp. 157°, $[\alpha]_D^{20}$: $+3.3^0$) zeigten keine Erniedrigung.

α -Terpineol: Die etwa $+70^0$ drehende Fraktion wurde noch mehrmals fraktioniert, bis sie den Sdp. 99—101° und $[\alpha]_D^{20}$: $+84^0$ hatte. Sie erstarrte dann zum größten Teil im Eisschrank. Die Krystalle wurden abgenutscht und durch Sublimation gereinigt. Schmp. 40—41°. α_D^{17} : $+13.12^0$ ($c = 6.628$ in Alkohol, 2 dm); $[\alpha]_D^{17}$: $+98.4^0$; α_D^{17} : $+10.58^0$ ($c = 4.728$ in Benzol, 2 dm); $[\alpha]_D^{17}$: $+111.6^0$. Für aus Bornylamin mit Salpetriger Säure erhaltenes α -Terpineol war früher²⁾ $[\alpha]_D^{20}$: $+96.7^0$ in Alkohol, $+107.0^0$ in Benzol gefunden worden.

3.5-Dinitrobenzoat: Seidenglänzende Nadelchen aus Petroläther, Schmp. 97°. α_D^{19} : $+1.15^0$ ($c = 2.004$ in Benzol, 2 dm); $[\alpha]_D^{19}$: $+28.6^0$. Keine Schmp.-Erniedrigung mit α -Terpineol-dinitrobenzoat aus Bornylamin.

Tertiäre Nitroverbindung: Aus den Destillationsrückständen der Terpincolfraktionen und dem Rückstand V wurde ein gelbliches stickstoffhaltiges Öl vom Sdp. 115 bis 116° herausdestilliert. Der Stickstoffgehalt war mit 9.4% etwas höher, als sich für eine Mononitroverbindung $C_{16}H_{17}O_2N$ berechnet. Das Öl war gesättigt und in Alkalien unlöslich. Da eine Gewinnung der Nitroverbindung durch Destillation wegen der geringen Menge aussichtslos erschien, wurde sie mit Palladium-Tierkohle-Katalysator in Alkohol. Lösung hydriert, das basisch riechende Reaktionsprodukt über das Hydrochlorid isoliert und in Äther mit Benzoesäureanhydrid umgesetzt. Die Benzoylverbindung desamins bildet drusenförmig angeordnete Krystalle und schmilzt bei 152.5°.

α_D^{18} : -0.92^0 ($c = 0.858$ in Chloroform, 2 dm), daraus $[\alpha]_D^{18}$: -53.61^0 .

$C_{17}H_{23}ON$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.44

8. Walter Hückel: Ringerweiterung bei der Oxydation von Camphen. (Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen, VII. Mittel.)

(Unter Mitarbeit von Hans Günter Kirschner.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1946.)

Die Oxydation des Camphens mit alkalischem Permanganat liefert bekanntlich Camphencamphersäure. Daraufhin ist, weil bei Permanganatoxydationen Umlagerungen sehr selten sind, für das Camphen ernstlich die Formel mit endocyclischer Doppelbindung an Stelle der heute mit völliger Sicherheit festgestellten Struktur mit semicyclischer Doppelbindung in Betracht gezogen worden. Den dem Camphen isomeren Kohlenwasserstoff hat später P. Lipp dargestellt. Übergänge vom Camphen in die Reihe dieses Kohlenwasserstoffs sind im übrigen nur vereinzelt bekannt geworden; es ist daher auch noch nicht klar, auf welchem Wege die Oxydation des Camphens mit Permanganat zur Camphencamphersäure führt.

²⁾ A. 528, 57 [1937].

5. Die Ozonisierung des Enolacetats ergab neben der als Hauptreaktion verlaufenden Hydrolyse zur Carbonylverbindung etwas Isocamphenilensäure vom Schmp. 118°.

Mit der Isocamphanolformel aber nicht recht im Einklang standen folgende Beobachtungen:

1. Die eben erwähnte Ozonisierung des Enolacetats sollte nach Semmler Camphenilon liefern. Semmler hat aber sein Camphenilon nur durch sein Semicarbazon vom Schmp. 223°, das er nicht analysiert sondern nur durch Misch-Schmelzpunkt charakterisiert hat, nachgewiesen; die bei der Ozonisierung des mit Bleitetraacetat gewonnenen Enolacetats entstehende Carbonylverbindung gibt ein Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkt. Da der Schmelzpunkt von Semicarbazonen gewöhnlich unscharf und von der Art des Erhitzens abhängig ist, kann es nicht als sicher gelten, daß Semmler wirklich Camphenilon erhalten hat.

2. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons vom Camphenilanaldehyd, der in der Literatur angegeben ist, liegt nicht bei 223°, sondern bei 193°. Diese Nichtübereinstimmung kann sowohl aus dem zuletzt angegebenen Grunde und dann auch wegen der möglichen Stereoisomerie des Camphenilanaldehyds und seines Semicarbazons nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß kein Camphenilanaldehyd vorgelegen hat.

Wegen der möglichen Stereoisomerie des Camphenilanaldehyds und seiner bis dahin mangelhaften Charakterisierung durch Derivate wurde seinerzeit darauf verzichtet, die Carbonylverbindung aus dem Enolacetat mit ihm zu identifizieren; die Frage nach der Stereoisomerie des Aldehyds sollte einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben. Wie unvollkommen die Kenntnis des Camphenilanaldehyds bisher gewesen ist, geht aus einer inzwischen von P. Lipp veröffentlichten Arbeit hervor. Lipp⁶⁾ hat gefunden, daß der aus ω -Nitro-camphen mit Zinkstaub und Eisessig entstehende Jagelkische Camphenilanaldehyd⁷⁾ in Wirklichkeit hauptsächlich Tricyclal ist.

3. Die beiden vermeintlichen optisch inaktiven Isocamphanole, aufs vorsichtigste mit Chromsäure oxydiert, gaben nach der Oximierung der entstandenen Carbonylverbindung und Reduktion des Oxims dasselbe Gemisch von stereoisomeren Aminen⁸⁾. Da bei einem Isocamphanol durch die Oxydation das die Stereoisomerie bedingende Asymmetriezentrum nicht berührt wird, müßte aus einem sterisch einheitlichen Isocamphanol auch ein sterisch einheitliches ω -Amino-isocamphan entstehen, vorausgesetzt freilich, daß der zunächst sterisch einheitliche Camphenilanaldehyd sich nicht an dem der Carbonylgruppe benachbarten Asymmetriezentrum umlagert, was trotz aller Vorsicht nicht vollkommen ausgeschlossen ist.

4. Durch Reduktion des Methylsters der Camphenil- und Isocamphenilensäure ist von G. G. Henderson und M. M. J. Sutherland⁹⁾ ein bei 77° schmelzender, wahrscheinlich nicht ganz einheitlicher Alkohol, Camphenilanol genannt, erhalten und durch das *p*-Nitro-benzoat und das saure Phthalat charakterisiert worden. Während die Schmelzpunkte des Alkohols selbst und seines *p*-Nitro-benzoats (89—90°) mit den für das durch katalytische Hydrierung erhaltene Isocamphanolgemisch und dessen *p*-Nitro-benzoat gefundenen Schmelzpunkten nahe übereinstimmen, liegt der Schmelzpunkt des sauren Phthalats mit 153° um 9° höher als der des reinen vermeintlichen Isocamphanolphthalats (144°).

5. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester des einen vermeintlichen Isocamphanols ist für einen primären Alkohol ungewöhnlich gering, da sie sogar hinter der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern sterisch behinderter sekundärer Alkohole zurückbleibt.

Die in den Punkten 1—5 zusammengestellten Bedenken gegen die von uns vertretenen Formulierungen schienen uns nicht schwerwiegend genug, um die Konstitution der von uns dargestellten Verbindungen ernstlich in Zweifel zu ziehen. Dann erschienen aber

⁶⁾ B. 72, 2079 [1939]; s. auch B. 73, 1148 [1940]. ⁷⁾ B. 32, 1499 [1899].

⁸⁾ K. Hartmann, Studien am Camphen, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Breslau 1937, S. 23—25.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 105, 1715 [1914].

Arbeiten von P. Lipp, H. Bräucker und H. Sauer¹⁰⁾ zur Kenntnis des ω -Nitro-camphens, in der zu tricyclischen Verbindungen führende Umsetzungen beschrieben wurden. Daraufhin mußte auch die Struktur der bisher als ω -Amino-isocamphan bezeichneten Verbindung in Zweifel gezogen werden, wenn auch die genannten Arbeiten selbst noch keine Anhaltspunkte in dieser Richtung gaben. Im Zusammenhang mit ihnen machte uns Herr Prof. Lipp freundlicherweise mit dem Inhalt der Dissertation H. Bräuckers¹¹⁾ bekannt. In dieser sind die Versuche K. Hartmanns nachgearbeitet und die als Isocamphanole beschriebenen Alkohole über die mit Chromsäure erhaltene, aber als solche nicht isolierte Carbonylverbindung hinweg mit alkalischem Permanganat¹²⁾ zu einer Dicarbonsäure oxydiert worden, die einwandfrei als Camphencamphersäure erkannt wurde. Damit wäre die Carbonylverbindung eindeutig als ringhomologes Camphenilon erwiesen, wenn nicht auch das Camphen mit alkalischem Permanganat zur Camphencamphersäure oxydiert würde. Gleichwohl hat die vorliegende Untersuchung die in der Dissertation Bräucker ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den bisher als Isocamphanolen bezeichneten Alkoholen um R-Homocamphenilole handelt, bestätigt.

Der Beweis wurde auf verschiedenen Wegen geführt. Das aus dem Enolacetat gewonnene R-Homocamphenilon wurde über das Semicarbazon gereinigt, schmolz dann bei 31°, gab keine Aldehydreaktion und erwies sich auch in seinen Derivaten als völlig verschieden von dem nach Étard dargestellten Camphenilanaldehyd. Sein Oxim wurde alkalisch und katalytisch reduziert; dabei entstanden die beiden bisher als ω -Amino-isocamphane beschriebenen, jetzt R-Homocamphenilone zu benennenden Verbindungen, aber in deutlich verschiedenem Mengenverhältnis. Das Ergebnis blieb dasselbe, als die gleichen Reduktionen mit den aus den Alkoholen durch Oxydation und Oximierung gewonnenen Ketoxinen wiederholt wurden.

Die Ursache zur Entstehung der zwei diastereomeren Amine konnte also unmöglich eine teilweise Umlagerung am Asymmetriezentrum während der Oxydation der Alkohole sein; es muß vielmehr das die Isomerie bedingende Asymmetriezentrum neu geschaffen und die sterische Anordnung an ihm durch die Reduktionsbedingungen bestimmt worden sein.

Schließlich wurde der direkte Konstitutionsbeweis durch Oxydation mit Seldioxyd geführt; diese gibt das bekannte Carbocamphenilonon¹³⁾, das mit alkalischem Wasserstoffperoxyd glatt Camphencamphersäure liefert.

Carbocamphenilonon kann aus den zwei möglichen strukturisomeren R-Homocamphenilonen entstehen. Im hier vorliegenden R-Homocamphenilon steht aller Wahrscheinlichkeit nach das Carbonyl der *gem.*-Dimethyl-Gruppe benachbart; dafür spricht die ungewöhnlich starke sterische Hinderung beim R-Homocamphenilon I vom Schmp. 101° (s. Formel II).

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydation des Camphens mit Bleitetraacetat wurde wie früher¹⁾ beschrieben durchgeführt, das entstandene Enolacetat sorgfältig fraktioniert und verseift. Das über sein Semicarbazon vom Schmp. 223° gereinigte R-Homocamphenilon schmilzt bei

¹⁰⁾ B. 72, 2079 [1939]; 73, 1146 [1940].

¹¹⁾ Techn. Hochschule Aachen 1939.

¹²⁾ Eine mit Kohlendioxyd neutral gehaltene Permanganatlösung gab auffallenderweise keine Camphencamphersäure.

¹³⁾ S. V. Hintikka, B. 47, 512 [1914].

31°; $d_4^{35.0}$ 0.9727; $n_D^{35.0}$ 1.47640; M_D 44.11 (ber. 43.99). Es hält sich im Gegensatz zum Camphenilanaldehyd an der Luft unverändert.

Derivate: *p*-Nitro-phenylhydrazon, Schmp. 187—188° (aus Alkohol). Meist zu Drusen vereinigte derbe Blättchen.

$C_{16}H_{21}O_2N_3$. Ber. N 14.67. Gef. N 14.67.

Oxim, flüssig, Gemisch von 2 Stereoisomeren. Benzoyliertes Oxim, Schmp. 95 bis 103° (aus Petroläther vom Sdp. 50—70°), ebenfalls nicht einheitlich. Prismen, auf die Nadeln, sternchenförmig angeordnet, aufgewachsen sind. Auf eine Trennung der Isomeren wurde verzichtet.

$C_{11}H_{21}ON_2$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.47.

Derivate des nach Étard dargestellten Camphenilanaldehyds: *p*-Nitro-phenylhydrazon, Schmp. 124—136° (aus Petroläther vom Sdp. 50—70°), anscheinend nicht einheitlich.

$C_{16}H_{21}O_2N_3$. Ber. N 14.67. Gef. N 14.34.

Semicarbazon, aus Methanol in 3 Fraktionen zerlegt: I) Schmp. 186—191°, nicht sehr charakteristische Blättchen; II) Schmp. 196°; III) Schmp. 194—195°, Nadelchen.

Oxydation des R-Homocamphenilons.

1.7 g über das Semicarbazon gereinigtes Keton wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 3.5 g Selendioxyd 2 ½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltrieren des Selens und Neutralisation des Eisessigs wurde das Carbocamphenilonon ausgeäthert. Harte, gelbe Krystalle, Schmp. 56—59° (aus Petroläther).

100 mg Carbocamphenilonon wurden in etwas Eisessig gelöst und mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die gebildete Camphenicamphensäure wurde ausgeäthert und aus verd. Essigsäure umkrystallisiert; sie schmolz dann bei 135—136°.

Die R-Homocamphenilole wurden durch eine Reihe weiterer Derivate charakterisiert. Das bei der katalyt. Hydrierung in überwiegender Menge gebildete Isomere soll, wie bei anderen stereoisomeren Alkoholen, mit I, das bei der alkal. Reduktion gebildete mit II bezeichnet werden. Die früher¹⁾ für die vermeintlichen Isocamphanole gegebenen Bezeichnungen sind also zu vertauschen.

R-Homocamphenilol I, Schmp. 101°, sterisch behindert.

p-Toluolsulfonat: Schmp. 58°, feine Nadelchen aus Petroläther (Sdp. 50—70°), ziemlich zersetzlich.

$C_{17}H_{24}O_3S$. Ber. S 10.40. Gef. S 10.70.

R-Homocamphenilol II, Schmp. 84°.

p-Toluolsulfonat: Schmp. 54°, prismat. Säulen aus Petroläther, beständig. Misch.-Schmp. mit dem Toluolsulfonat von I 40°.

$C_{17}H_{24}O_3S$. Ber. S 10.40. Gef. S 10.62.

Dinitrobenzoat: Schmp. 116°, Nadeln aus Petroläther.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 58.70, H 5.75, N 8.05. Gef. C 58.75, H 5.70, N 8.49.

Saures Succinat: Schmp. 85°, glänzende Blättchen aus Petroläther (Sdp. 30—50°).

$C_{14}H_{22}O_4$. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 65.90, H 8.79.

Der Camphenilanaldehyd nach Étard gibt bei der katalyt. wie bei der alkal. Reduktion einen Alkohol vom ungefähren Schmp. 75°, dessen saurer Phthalsäureester nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 154° schmilzt, also mit dem von Henderson und Sutherland⁹⁾ aus den Estern der Camphenil- und Isocamphenilansäure erhaltenen identisch ist. Infolge der Zeitumstände konnte die Darstellung des Alkohols durch Versei-

fung des Esters und Charakterisierung durch weitere Derivate nicht mehr durchgeführt und die Suche nach dem möglichen stereoisomeren Isocamphanol nicht weiter verfolgt worden¹⁴⁾.

Benzoylverbindungen der R-Homocamphenilylamine.

I) Aus dem Oxim durch katalyt. Hydrierung: Blättchen aus Petroläther, Schmp. 130°, nach Erstarren ebenfalls 130°.

II) Aus dem Oxim durch alkal. Reduktion zu $\frac{2}{3}$ neben $\frac{1}{3}$ I: Nadeln vom Schmp. 119° aus Petroläther, nach Erstarren Schmp. 122°, also dimorph.

Benzoylverbindung des ω -Amino-isocamphans aus dem Oxim des Campheninaldehyds nach Etard bei alkal. Reduktion, anscheinend nicht ganz einheitlich: Aus Petroläther (Sdp. 50—70°) zwei Fraktionen, Prismen, Schmp. 124—127° und 120—124°.

Oxydation des R-Homocamphenilols.

3 g des bei 84° schmelzenden Alkohols wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und bei 0—5° allmählich mit einer konz. wäßr. Lösung von 1.5 g Chromtrioxyd versetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurde mit Eiswasser verdünnt, ausgeäthert und die äth. Lösung mit kalter Natriumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Nach 4-stdg. Trocknen mit Natriumsulfat bei 0° wurde der Äther im Vak. abgesogen und der Rückstand (3 g) mit 3 g Hydroxylaminhydrochlorid, 3 g kryst. Natriumacetat, 8 ccm Wasser und 8 ccm Methanol während 12 Stdn. bei 0° oximiert. Das ausgeätherte und getrocknete Oxim (3.2 g) wurde in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 7 g Natrium reduziert. Das in der üblichen Weise isolierte Amin wurde mit Benzoesäureanhydrid in Äther benzoyliert und gab dabei $\frac{2}{3}$ der in Nadeln krystallisierenden Benzoylverbindung vom Schmp. 119° und $\frac{1}{3}$ der in Blättchen krystallisierenden vom Schmp. 130°.

Die Wiederholung des Versuchs gab dasselbe Mengenverhältnis, ebenso die entsprechend durchgeführte Reduktion des Oxims der aus Enolacetat gewonnenen Carbonylverbindung, sei es, daß diese überdestilliert, nicht destilliert oder über das Semicarbazon gereinigt worden war. Nur wurde bei Verwendung von nicht gereinigter Carbonylverbindung, wie bereits in der Arbeit mit K. Hartmann¹⁾ mitgeteilt, noch etwas Camphenylamin gefunden, das aus beigemengtem Camphenilol stammen muß.

Dagegen führte eine katalyt. Hydrierung des auf die oben beschriebene Weise aus dem Alkohol hergestellten Oxims so gut wie ausschließlich zu dem Amin mit der bei 130° schmelzenden Benzoylverbindung.

Der bei 101° schmelzende Alkohol lieferte, wie der bei 84° schmelzende oxydiert und oximiert (der Äther wurde bei diesem Versuch auf dem Wasserbade abgedampft), bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol beide Amine mit den Benzoylverbindungen vom Schmp. 119° und 130° nebeneinander; leider ist bei diesem Versuch nicht genauer auf die Mengenverhältnisse geachtet worden.

Als Anhang seien noch einige Versuche mit dem Camphenoxyd mitgeteilt.

Inaktives Camphenoxyd: 45 g Camphen (85—90-proz.) wurden in Chloroform-Lösung mit einer für 53 g ber. Menge Benzopersäure während 24 Stdn. bei 0° oxydiert.

Die Aufarbeitung ergab nach einem geringen Vorlauf 11.5 g Camphenoxyd vom Sdp. 90—94°, 16 g vom Sdp. 94—97° und 14 g Rückstand. Schmp. der zuerst übergehenden Hälfte der 1. Fraktion 96—104°; die 2. Fraktion war halb fest, halb flüssig. Die 1. Fraktion gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

¹⁴⁾ Versuche von H. Harder, Diplomarbeit Breslau 1945.

4 g Camphenoxyd vom Schmp. 96—104° wurden in 600 ccm feuchtem Äther gelöst und allmählich mit 17 g drahtförmigem Natrium reduziert. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt im Vak. fraktioniert sublimiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: I) Schmp. 88—103°, II) Schmp. 109—112°, III) Schmp. 86—96°, IV) Schmp. 97—104°.

Fraktion III (2 g) wurde mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, wobei 1.15 g vom Schmp. 72—80° zurückgewonnen wurden. Der in Blättchen kristallisierende Ester schmolz bei 67—75°. Fraktion II gab mit Methylcamphenilol (Schmp. 113°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine katalyt. Hydrierung des Camphenoxyds gelang weder mit Platinmohr noch mit Raney-Nickel.

Optisch aktives Camphenoxyd: 36 g *d*-Camphen, Schmp. 50—52°, $[\alpha]_D$: +111.5° (in Alkohol), wurden, wie oben beschrieben, oxydiert. Erhalten wurden 19.5 g Camphenoxyd vom Sdp. 85—87°, die in 2 Fraktionen von 5 g und 14.5 g zerlegt wurden. Schmp. 86—89° bzw. 68—77°.

Drehungen der Camphenoxyd-Fraktionen I und II (1-dm-Rohr), gelöst zu je 5 ccm, bei 20°.

Lösungsmittel	I			II		
	g gelöst	α_D	$[\alpha]_D^{20}$	g gelöst	α_D	$[\alpha]_D^{20}$
Methanol	0.1928	+1.58°	+41.0°	0.1033	+0.65°	+31.5°
Äthylalkohol	0.1069	+0.89°	+41.6°	0.1062	+0.68°	+32.0°
Äther	0.1044	+1.01°	+48.4°	0.1036	+0.84°	+40.5°

Anzeichen für die Anwesenheit zweier erheblich verschieden stark drehender stereoisomeren Camphenoxyde ergeben sich hieraus nicht.

Fraktion I wurde, wie oben beschrieben, durch Natrium und feuchten Äther reduziert und das Reduktionsprodukt sublimiert. Die am höchsten drehende Fraktion schmolz bei 98—103° und färbte Tetranitromethan nicht gelb. α_D (0.1028 g in Benzol zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr): +0.26°, daraus $[\alpha]_D$: +12.7°. Der Drehsinn stimmte mit dem des Methylcamphenilols überein; es war aber, wie auch der Schmelzpunkt zeigte, nicht rein.

9. Bernd Eistert: Über chinoide Derivate des 2,3-[2',3'-Naphtho]-furans.

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 19. Januar 1945.)

Durch Umsetzen von 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) (I) mit Resorcín in siedendem Alkohol unter Zusatz von Natronlauge erhielt C. Liebermann¹⁾ ein Kondensationsprodukt II, das er als „Anhydro-naphthochinon-resorcín“ bezeichnete. St. v. Kostanecki und V. Lampe²⁾ zeigten, daß man dieses Produkt durch Zinkstaub-Destillation in das Brasan (III) überführen kann, das v. Kostanecki und L. Lloyd³⁾ früher auch aus gewissen Umwandlungsprodukten des Brasilins und Hämatoxyllins erhalten hatten. Verbindung II ist demzufolge 3-Oxy-brasan-chinon⁴⁾ zu benennen. Das Brasan selbst wurde später in einer hochsiedenden Steinkohlenteer-Fraktion chromato-

¹⁾ B. 32, 924 [1899].

²⁾ B. 41, 2376 [1908].

³⁾ B. 36, 2193 [1903].

⁴⁾ Bezifferung nach Beilsteins Handbuch der organ. Chemie.