

hat, bringt man durch rasches Kühlen die Reaktion zur Ruhe und erhält so in reichlicher Menge die schönen, weißen Nadeln des Salzes.

Analyse des Rohprodukts:

0.2457 g Sbst.: 0.2320 g AgCl.

C₁O₂Ag. Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 71.08.

Die Eigenschaften sind die bekannten (starke Explosivität, durch konzentrierte Salzsäure Spaltung in Ameisensäure und Hydroxylamin; letzteres durch die üblichen Reaktionen scharf nachgewiesen).

Das durch Umsetzung des Knallsilbers mit $\frac{1}{2}$ Mol Chlorkalium dargestellte, aus Wasser umkristallisierte Knallsilber-Knallkalium gab den genauen Silberwert.

0.0929 g Sbst.: 0.0579 g AgCl.

C₂O₂N₂ KAg. Ber. Ag 46.75. Gef. Ag. 46.91.

Mäßigt man die Zersetzung zu früh oder wendet schwächere Säure an, so wird Formamidoxim an der Oximgruppe in normaler Weise gespalten; unterläßt man die Bändigung der stürmisch gewordenen Reaktion, so wird das schon gebildete Knallsilber durch die starke NO₂-haltige Salpetersäure wieder zerstört.

Dieser zweite Weg zur Knallsäure (Zerfall von Formamidoxim in Ammoniak und Knallsäure) ist bemerkenswert, da er gewissermaßen das elektrochemische Gegenstück zu der von Nef entdeckten Knallsäurebildung aus Formylchloridoxim (Zerfall in Chlorwasserstoff und Knallsäure) darstellt:



**123. A. Grafmann und St. v. Kostanecki:
Synthesen in der Brasan-Gruppe.**

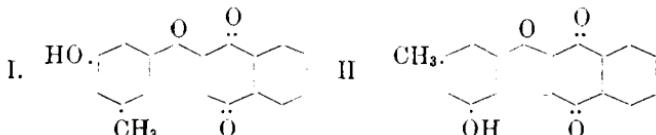
(Eingegangen am 17. Februar 1909.)

Die Tatsache, daß das Brasilin und das Hämatoxylin sich leicht und glatt in Brasanderivate überführen lassen, ließ es als wünschenswert erscheinen, die Brasangruppe synthetisch auszubauen. Leider geht die von Liebermann¹⁾ aufgefundene Bildungsweise von Oxybrasanebinonen aus Dichlor- α -naphthochinon und einem Phenol nur gut bei Anwendung von Resorcin und, wie wir jetzt gefunden haben,

¹⁾ Diese Berichte **32**, 924 [1899].

auch von Orcin; für andere Phenole muß diese Methode jedenfalls noch modifiziert werden.

Theoretisch kann bei der Kondensation des Orcins mit Dichlor- α -naphthochinon sowohl das 3-Oxy-1-methyl-brasanchinon (I) als auch das 1-Oxy-3-methyl-brasanchinon (II) entstehen.



Welche dieser Formeln dem von uns isolierten Brasanderivat zukommt, läßt sich vor der Hand mit Sicherheit nicht entscheiden. Vorläufig formulieren wir die erhaltenen Resultate entsprechend der Formel I, da wir sie für wahrscheinlicher halten.

3-Oxy-1-methyl-brasanchinon (Formel I).

Man suspendiert α -Dichlornaphthochinon (1 Mol.) in kochendem Alkohol und setzt eine konzentrierte alkoholische Lösung von Orcin (1 Mol.) und Natriumäthylat (4 Mol.) hinzu. Die Lösung wird ~~noch~~ kurze Zeit erwärmt, bis sie blau gefärbt erscheint; alsdann läßt ~~man~~ sie erkalten und fällt das entstandene 3-Oxy-1-methyl-brasanchinon mit verdünnter Essigsäure aus. Zur Analyse wurde der getrocknete Niederschlag sublimiert und dann aus Eisessig umkristallisiert. Wir erhielten so rote Nadeln vom Schmp. 315°, welche sich sowohl in verdünnter Natronlauge als auch in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösten.

$C_{17}H_{10}O_4$. Ber. C 73.38, H 3.59.

Gef. » 73.00, » 4.00.

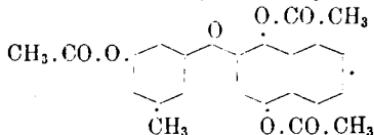
Durch kurzes Kochen des 3-Oxy-1-methyl-brasanchinons mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht das 3-Acetoxy-1-methyl-brasanchinon, $C_{17}H_9O_3(O.CO.CH_3)$, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 278° krystallisiert.

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71.25, H 3.74.

Gef. » 70.88, » 4.11.

Setzt man beim Acetylieren des 3-Oxy-1-methyl-brasanchinons Zinkstaub hinzu, so resultiert die acetylierte Leukoverbindung dieses Farbstoffs, das

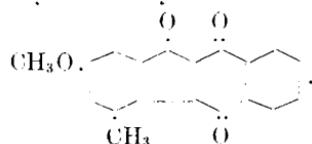
3.1.4'-Triacetoxy-1-methyl-brasan,



Es krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmp. 243—244° und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und intensiver dunkelgrüner Fluorescenz aufgenommen.

$C_{23}H_{18}O_7$. Ber. C 67.98, H 4.43.
Gef. » 67.73, » 4.78.

3-Methoxy-1-methyl-brasanchinon,

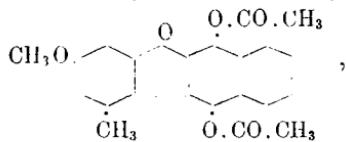


Durch energisches Behandeln mit Dimethylsulfat¹⁾ und Alkali läßt sich das 3-Oxy-1-methyl-brasanchinon glatt methylieren. Das entstandene Produkt bildet nach dem Umkristallisieren aus Pyridin und Auswaschen mit warmem Alkohol orangegelbe Nadeln, welche bei 240° schmelzen, unzersetzt destillierbar sind und von konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst werden.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.73, » 4.41.

Beim Kochen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub entsteht infolge von Reduktion und gleichzeitiger Acetylierung das

3-Methoxy-1-methyl-1'4'-diacetoxy-brasan,



welches aus Eisessig-Alkohol in farblosen, glitzernden Kräställchen oder in weißen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 221—222° und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und starker dunkelgrüner Fluoreszenz aufgenommen.

$C_{22}H_{18}O_6$. Ber. C 69.84, H 4.76.
Gef. » 69.58, » 4.96.

Bern, Universitätslaboratorium.

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