

268. K. Lagodzinski: Ueber β -Anthrachinon.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Mai).

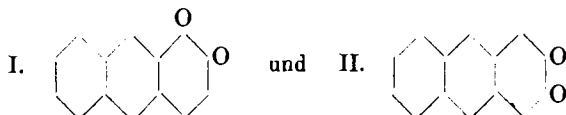
Unter den Derivaten der Anthracenreihe fehlen bis jetzt diejenigen Chinone, die sich theoretisch aus einem der beiden Seitenringe ableiten lassen. Diese im ersten Augenblick auffallende Erscheinung, dass bei den zahlreichen Oxydationsversuchen in der Anthracenreihe nur die Derivate des gewöhnlichen Anthrachinons erhalten wurden, könnte vielleicht durch die eigenthümliche symmetrische Stellung, welche die beiden mittelständigen Kohlenstoffatome im Anthracen einnehmen, eine Erklärung finden. Ausgehend von dem Gedanken, dass die Analogie zwischen der Constitution des 2-Naphtols und des 2-Oxyanthracens (β -Anthrols) in einer Analogie der Reactionen beider Körper ihren Ausdruck finden müsste, habe ich mir die Aufgabe gestellt, das 2-Oxyanthracen auf ähnliche Weise in ein Anthrachinon überzuführen, wie das 2-Naphtol in 1.2-Naphtochinon verwandelt werden kann. Und in der That ist es mir gelungen, auf dem ange deuteten Wege ein neues Anthrachinon zu gewinnen, dessen Darstellung vorläufig nur kurz beschrieben werden mag.

Beim Erhitzen von 2-Oxyanthracen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit und Chlorzink scheidet sich das schwerlösliche, rothbraun gefärbte Zinksalz des noch unbekanntes Nitrosooxyanthracens aus. Durch Digeriren mit warmer Natronlauge wurde dasselbe in das bräunlichgrüne Natronsalz des Nitrosooxyanthracens übergeführt, aus welchem durch Säuren das freie Nitrosooxyanthracen in Form eines braunen Niederschlags gewonnen wurde. Behandelt man letzteres mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so tritt von selbst Erwärmung ein, und an Stelle des braun gefärbten Nitrosooxyanthracens bildet sich das schwerlösliche Zinndoppelsalz des salzsauren Amidooxyanthracens. Durch Eliminirung des Zinns aus dem Zinndoppelsalz mittels Schwefelwasserstoff scheidet sich das salzsaure Amidooxyanthracen in Gestalt von feinen, verfilzten Nadeln aus, die an der Luft keine Veränderung erleiden. Wird nun letzteres in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, so fällt das gesuchte Anthrachinon in schönen orangegelben Nadelchen aus, die in Wasser fast unlöslich sind und sich aus Benzol-Ligroinmischung umkrystallisiren lassen.

Das neue Anthrachinon schmilzt unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei ca. 180°. Die Analyse ergab mit der Formel, $C_{14}H_8O_2$, übereinstimmende Werthe.

Mit Phenylendiamin reagirt es mit grösster Leichtigkeit unter Bildung eines hellgelb gefärbten Azins, welches die charakteristischen Säurereactionen mit aller Schärfe und Schönheit wiedergab.

Die glatte Bildung eines Azins spricht mit Sicherheit dafür, dass in dem neuen Anthrachinon ein Orthoderivat vorliegt. Da aber vom 2-Oxyanthracen theoretisch sich zwei isomere Orthochinone, im Sinne der nachstehenden Formeln:



ableiten lassen, so bleibt es noch zu ermitteln, ob das neue Anthrachinon, welches ich vorläufig als β -Anthrachinon bezeichnen möchte, als 1.2-Anthrachinon (I) oder als 2.3-Anthrachinon (II) aufzufassen ist. Wegen der grossen Analogie, welche das β -Anthrachinon mit dem 1.2-Naphtochinon zeigt, scheint mir die erstere Auffassung desselben als die wahrscheinlichere.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Darstellung und das Verhalten des neuen Chinons behalte ich mir für eine spätere Abhandlung vor.

Genf, Universitätslaboratorium.

269. Ossian Aschan: Ueber die Campherformel von Bredt.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Vor einiger Zeit hat J. Bredt¹⁾ neue Formeln für Campher und seine Derivate aufgestellt, die wohl den meisten früher vorgeschlagenen insoweit vorzuziehen sind, dass sie auf die Ergebnisse der neuesten Arbeiten in der Campherreihe Rücksicht nehmen. Unter diesen sind vor Allem zu nennen die Untersuchung von Königs²⁾ über die Entstehung von Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure, sowie die von Bredt³⁾ über die Bildung desselben Körpers bei trockner Destillation der Camphoronsäure. Da der Uebergang des Camphers in Camphersäure und jener der Camphersäure in Trimethylbernsteinsäure nach Königs schon bei der Siedetemperatur des Wassers stattfindet, wobei Umlagerungen kaum möglich erscheinen, so ist dieser Nachweis, dass jene Derivate des Camphers die der Molekel der Trimethylbernsteinsäure zu Grunde liegende Kohlenstoffkette enthalten, von der allergrössten Wichtigkeit in Bezug auf die Schlüsse, betreffend die Structur des Camphers selbst. Ich schliesse mich nämlich unbe-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893, 76; diese Berichte 26, 3047.

²⁾ Diese Berichte 26, 2337. ³⁾ Diese Berichte 26, 3047.