

Die erhaltenen Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche auch nicht im Entferntesten von einer der anderen Bestimmungsmethoden erreicht wird. Ueberdies sind die Analysen bequem und schnell auszuführen und gewinnen noch an Einfachheit, wenn man sich bei der Bestimmung der Wolframsäure des Gooch'schen Tiegels bedient und dadurch das Einäschern des Filters erspart. —

Die vorgeschlagene Methode der Destillation des Arsens mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure ist auch zur Trennung desselben von vielen anderen Elementen, so besonders von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer mit denen es sich zusammen in zahlreichen Mineralien findet, zu benutzen. Hierüber soll später berichtet werden.

Wissenschaftl. Chem.-Laboratorium, Berlin N.

Juni 1895.

289. K. Lagodzinski: Ueber die Constitution des β -Anthrachinons.

(III. Mittheilung über Anthrachinone).

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich aus dem 2-Oxyanthracen ein neues Anthrachinon gewinnen lässt, und dass in demselben die beiden Chinon-Sauerstoffatome die Orthostellung zu einander einnehmen. Da in diesem Falle zwei isomere Orthochinone sich voraussehen lassen, so blieb die Frage unentschieden, ob dem neuen Körper die Constitution des 1.2-Anthrachinons oder des 2.3-Anthrachinons zukommt. Angesichts gewisser Analogie in der Bildungsweise und Eigenschaften des β -Anthrachinons mit dem 1.2-Naphtochinon schien die erstere Formel die wahrscheinlichere zu sein. Diese Vermuthung hat sich nunmehr durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Behandelt man das vom 2-Oxyanthracen sich ableitende Nitrosooxyanthracen in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht das freie Amidooxyanthracen. Aus Aether krystallisirt dasselbe in grünlich gelben Blättchen, die in ganz reinem Zustande an der Luft keine Veränderung erleiden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 140°; bei 150° tritt eine Zersetzung unter Schwarzwerden ein. Diese neue Phenolbase des Anthracens zeigt der Einwirkung des Essigsäureanhydrids gegenüber ein sehr merkwürdiges Verhalten. Beim kurzen Erwärmen des Amidooxyanthracens mit Essigsäureanhydrid wird dasselbe sehr energisch acetylirt und es entsteht ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 1438.

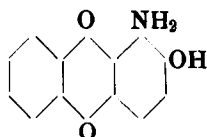
Triacetylderivat von der Zusammensetzung: $C_{14}H_8 \cdot N(COCH_3)_2 \cdot OCOCH_3$. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen fast farblosen Blättchen, die eine schwache blaue Fluorescenz besitzen. Das Triacetylamidooxyanthracen schmilzt bei 164° .

Oxydationsmittel, besonders Chromsäure, führen dasselbe in essigsaurer Lösung quantitativ in ein Triacetylamidooxyanthrachinon: $C_{14}H_6O_2 \cdot N(COCH_3)_2 \cdot OCOCH_3$ über, welches aus Benzol in hellgelben flachen Prismen vom Schmp. 181° krystallisirt.

Das so erhaltene Triacetylamidooxyanthrachinon wird in der Kälte von Aetzkalkalien nicht verändert; kocht man aber das Gemisch einige Zeit, so tritt zunächst eine blutrothe Lösung ein, die mit fortschreitender Verseifung der Acetylgruppen in Violetroth übergeht. Säuren fallen aus dem Reaktionsgemisch das freie Amidooxyanthrachinon in Gestalt eines dunkelroth gefärbten Niederschlags aus, welcher sich mit dem Alizarinamid von Liebermann ¹⁾ identisch erwies. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstanden dicke, braunrothe Nadeln, die scharf bei 251° schmolzen. In Barytwasser löst sich das so erhaltene Amidooxyanthrachinon mit violetter Farbe auf. Mit conc. Salzsäure bildet es ein unlösliches gelbgefärbtes Salz, welches beim Zusatz von Wasser vollkommen dissociirt wird. Erhitzt man es mit überschüssiger 20 procentiger Salzsäure in einem Einschmelzrohr auf 250° , so wird es, wenn auch nicht in quantitativem Sinne, in Alizarin übergeführt.

Diese Reactionen lassen zur Genüge die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften des Alizarinamids einerseits und des aus 2-Oxyanthracen erhaltenen Oxyamidoanthrachinons andererseits erkennen.

Nach Liebermann kommt dem Alizarinamid folgende Constitutionsformel zu:

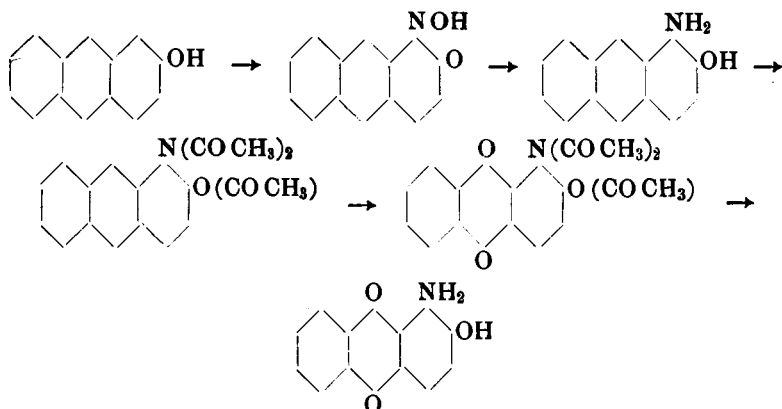


Die Stellung der Amidogruppe im Alizarinamid ergibt sich aus der Thatsache, dass salpetrige Säure dasselbe in das 2-Oxyanthrachinon überführt.

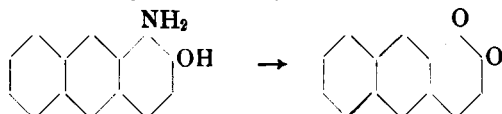
Auf Grund dieser vollkommenen Uebereinstimmung des Liebermann'schen Alizarinamids mit dem aus 2-Oxyanthracen erhaltenen Oxyamidoanthrachinon muss auch für die Amidogruppe des letzteren die Stellung 1 angenommen werden. Daraus ergibt sich ohne Weiteres die Stellung des Stickstoffatoms im Nitrosoanthrol, Amidooxy-

¹⁾ Ann. d. Chem. 183, 206.

anthracen, Triacetylamidooxyanthracen und Triacetylamidooxyanthrachinon, wie aus den beigegeführten Formeln leicht ersichtlich ist:



Diese Verbindungen sind somit als 1.2-Anthracenderivate zu betrachten. Aus dieser Thatsache ergibt sich schliesslich auch die Constitution des β -Anthrachinons, welches bekanntlich durch Oxydation des 1.2-Amidooxyanthracens gewonnen wird:



und damit als 1.2-Anthrachinon aufzufassen ist.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. C. Wichrowski aufs beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

390. O. Hesse: Notizen über hydrirtes Cinchonin, Hydrochlorcinchonin und Hydrochlorapocinchonin.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Konek Edler von Norwall veröffentlicht in den Monatsheften für Chemie 16, 321 eine Abhandlung über Hydrirungsversuche mit Cinchonin, die ich durch die folgenden Notizen ergänzen, beziehungsweise berichtigen möchte.

Bekanntlich wollte Zorn mehrere Hydrocinchonine durch Einwirkung von Natriumamalgam u. s. w. aus Cinchonin dargestellt haben, wozu das käufliche Präparat diente. Obgleich Caventou und

¹⁾ Diese Berichte 28, 1026.