

desselben mit Wasserdämpfen übergeht. Durch heisses Wasser gelang es die grösste Menge des bei 45° schmelzenden Nitrophenols davon zu trennen und durch häufige Bindung an Kali, darauf folgende Zersetzung mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. Zuletzt wurde das aus zinnoberrothen Nadeln bestehende Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt. Es wurden gefunden $21.85 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ Kalium. Die Formel verlangt 22.03 . Die Wasserbestimmung ergab $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, nämlich $4.72 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ (gefordert $4.83 \frac{\text{g}}{\text{g}}$). Doch möchte ich die letztere Mittheilung über den Wassergehalt mit Vorbehalt machen, da der Schmelzpunkt zeigte, dass die Verbindung noch nicht vollständig rein war. Dieselbe schmolz zwischen -7° u. $+2^{\circ}$. Es scheint mir aber die Existenz eines dritten Nitrophenols nachgewiesen zu sein, denn der Einwurf, die Substanz, welche ich unter Händen hatte, sei ein Gemisch der beiden bekannten Nitrophenole, ist dadurch beseitigt, dass dieselbe oft und mit Leichtigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Nur die geringe Menge des neuen Kaliumsalzes, die mir zur Verfügung stand, hält mich ab, der Analyse volle Beweiskraft zuzuschreiben.

Man hat in der letzten Zeit Nitrirungen vorgenommen, welche dadurch ein reines und vollständig unzersetztes Product gaben, dass Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde. Ich beabsichtige auch bei einer neuen Nitrirung des Phenols nach dieser Vorschrift zu arbeiten, werde dadurch die lästigen höheren Nitroproducte vermeiden und vielleicht eine grössere Menge des neuen Nitrophenols erhalten. — Bei dem bisher üblichen Verfahren ist die Ausbeute eine so geringe, dass man an eine gründliche Durchforschung des Körpers nicht denken kann.

Göttingen, 21. März 1873.

121. Theodor Petersen: Betrachtung über die Chinonkörper.
(Eingegangen am 24. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

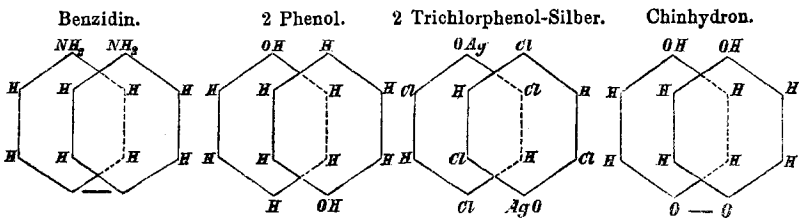
Vor wenigen Tagen hatte ich die Ehre, der Gesellschaft in einer grösseren Abhandlung darzuthun, dass die beiden Oxhydroxygruppen im Resorcin 1.3, im Brenzcatechin 1.2 und im Hydrochinon 1.4 gestellt sind, überhaupt die drei Reihen disubstituirt Benzolkörper scharf und, wie ich glaube, unanfechtbar zu kennzeichnen. Von der grossen Menge sich sofort ergebender Schlussfolgerungen wurden nur einige zunächst liegende schliesslich resümirte, denn die Arbeit durfte nicht länger liegen bleiben, da bereits einige meiner Resultate bekannt geworden waren. So konnte ich bezüglich der Chinone nur Weniges einfließen lassen, obgleich die neue Schreibweise des Hydrochinons

meine Aufmerksamkeit alsbald den Chinonkörpera zugeführt hatte, von welchen das Anthrachinon mich ganz speciell interessirt.

Bezüglich der Constitution dieser merkwürdigen Klasse von Körpern warfen sich mir nun unwillkürliche Betrachtungen nach zwei Richtungen auf.

I.

Bei entsprechender Oxydation liefern nicht nur solche Monobenzolkörper Chinon, denen, wie ich gezeigt, die Parastellung zukommt (Hydrochinon, Diamidobenzol von 140° Schm.), sondern ebensowohl Dibenzolkörper in der doppelten Parastellung (Benzidin) und geeignete einfach substituirte Benzole (Phenol, Anilin). Diese Reactionen werden sogleich recht klar bei Verdoppelung der üblichen Chinonformel, wonach die betreffenden Monobenzole umgekehrt neben einander gelegt Chinon liefern würden. Ein nettes Beispiel ähnlicher Art ist auch das Trichlorphenol (wie ich bemerkte, wohl ohne Zweifel 1, 2, 4, 6, OH bei 1 gedacht), welches nach der Beobachtung von Faust als Silberverbindung mittelst verdünnter Salpetersäure äusserst leicht Dichlorchinon und Chlorsilber liefert. Ag und Cl treten in ihre beliebte Copulation, nascirender Sauerstoff stellt sofort die Chinongruppirung her. Weiter unterstützt das Chinhydron bei Annahme der älteren, doch wohl wahrscheinlichsten Formel $C_{12}H_{10}O_4$ die Idee der Formelverdoppelung des Benzochinons.



Auch die verdoppelte Anthrachinonformel erscheint mir nicht gerade unverträglich mit dem Verhalten dieses Körpers, welcher alsdann die zweite Graebe-Liebermann'sche Anthracenformel vorausgesetzt, zu einem durch O_2 , O_2 an den kürzeren Armen fest zusammengeankerten Doppelkreuz sich gestalten würde. Die leichte Bildung des Anthrachinons bei Einwirkung oxydirender Mittel auf Anthracen erklärt sich bei der exponirten Stellung der betreffenden 2 H-Atome ebenso leicht nach der doppelten wie nach der einfachen Formel. Bei der Verdoppelung des Chinonmoleküles würde die Gruppe $---O---O---$ grosse Aehnlichkeit mit der Diazgruppe $---N::N---$ erhalten.

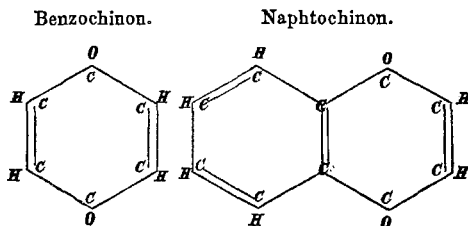
Andere Chemiker haben die Formelverdoppelung des Benzochi-

nons bekanntlich ebenfalls in Erwägung genommen, namentlich Ador bei Besprechung des Phталyls.

II.

Hofmann's Versuche über die Schwere des Chinondampfes sprechen auf der anderen Seite entschieden zu Gunsten der üblichen Formel $C_6 H_4 O_2$. Ich dachte nun, indem dieses Chinon sich ja nicht als ungesättigte Verbindung verhält wie Kohlenoxyd, dem mit Leichtigkeit zwei einwerthige oder eine zweiwerthige Function zuaddirt werden kann, anfangs an eine Verknüpfung der beiden Sauerstoffatome im Innern des Moleküles. Bei näherer Betrachtung konnte mir eine solche Formulirung des Benzochinons jedoch nicht recht einleuchten besonders gegenüber der neuen Fittig'schen Anthrachinonformel, welche mir mehr und mehr gefiel, für welche mir meiner Ansicht nach auch das Anthracendihydryd $C_{14} H_{10} \cdot H_2$ als Beweismittel vorgebracht werden kann, welches letztere doch wohl am wahrscheinlichsten durch H_2 -Addition an den mittleren C_2 nach deren Entkuppelung entsteht. Ich bin sodann für das Benzochinon zu einer neuen Vorstellung gelangt, welche mir auch gegenüber den anderen Chinonen in hohem Grade wahrscheinlich erscheint.

Wir kennen Additionsprodukte des Benzols, z. B. das Benzolhexachlorid, bei denen die Bindungen der Kohlenstoffatome unter sich verändert sein müssen. Bei dem Benzochinon (und den Chinonen überhaupt) ist wohl derselbe Fall eingetreten. Indem ich mich also einerseits für die Fittig'sche Anthrachinonformel entscheide, werde ich andererseits gedrängt, die beiden anderen bekanntesten Chinone wie folgt zu formuliren.



Die grosse Stabilität des Anthrachinons würde sich dergestalt nicht nur dadurch erklären, dass die Chinongruppirung sehr symmetrisch mehr im Innern des Moleküles stattfindet wie bei anderen Chinonen, sondern ausserdem dadurch, dass zu seiner Entstehung nur zwei benachbarte Kohlenstoffe aus ihrer gegenseitigen Verknüpfung gelöst werden, die anderen Bindungen aber nach wie vor dieselben bleiben.

Weitere Dampfdichtebestimmungen von Chinonkörpern auszuführen

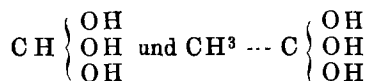
ren erscheint immerhin von hohem Interesse. Ich erlaube mir in dieser Hinsicht noch auf das leicht in grösserer Menge rein zu erhaltende, ziemlich flüchtige Dichlorchinon aufmerksam zu machen.

Frankfurt a. M. 22. März 1873.

122. A. Geuther: Zur Geschichte der Hydrate einbasischer Säuren.

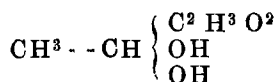
(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Pariser Correspondenz vom 9. December 1872 (d. Berichte V. S. 1057) berichtet Hr. A. Henninger, dass Grimaux in der Pariser chem. Gesellschaft vom 6. Decbr. theoretische Speculationen über die Constitution der Hydrate organischer einbasischer Säuren mitgetheilt habe, dahin gehend, dass sie als Glycerine (denen er den Namen Carberine beilegt) zu betrachten seien, z. B.

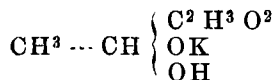


und dass Grimaux daraus „wichtige Schlüsse ziehe, welche zwei bisher unerklärte Thatsachen beseitigen, nämlich die anomalen Dampfdichten der Fettsäuren und die Existenz des sauren essigsauren Kaliums von Melsens, der Acetobuttersäure, der Acetopropionsäure.“

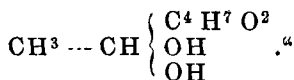
Nach dieser Ansicht nämlich betrachte Grimaux die „Essigsäure, da sie bei niederer Temperatur die Dichte 4.14 besitzt als Diessigsäure:



das saure essigsaure Kalium als



und die Acetobuttersäure als



Zu der anfangs mitgetheilten Ansicht von Grimaux bemerkt Henninger: „Diese Ansicht ist nicht ganz neu, denn im Jahre 1870 hat Hr. Wislicenus den Hydraten dieselbe Constitution beigelegt. Die letztere Abhandlung enthält jedoch nur Andeutungen und war überdies Hrn. Grimaux völlig unbekannt geblieben; andererseits wäre diese Anschauungsweise ja nur ein gefälliges Formelspiel, wollte man dabei stehen bleiben.“