

Ich beabsichtige womöglich die ganze Reihe der gebromten Essig-  
äther darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studiren.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 504. Fr. Kessel: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. November.)

In meine Mittheilung: „Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze  
des unterschwefligsauren Kupferoxyduls“ (diese Berichte X, 1677)  
haben sich theils durch eigenes Verschulden, theils als Druckfehler,  
einige Fehler eingeschlichen, die ich hiermit zu berichtigen für meine  
Pflicht erachte.

Das Atomverhältniss (Seite 1679) zwischen Na, Cu und S in  
dem bei  $-10^{\circ}$  dargestellten gelben Salze stellt sich (berechnet auf  
wasserfreies Salz) nicht wie daselbst angegeben 4:4:4, sondern nahezu  
 $\text{Na}:\text{Cu}:\text{S} = 4:1:4$ , wie dies leicht aus den gefundenen Mengen  
zu ersehen ist.

In dem darans, durch Behandeln mit Salzsäure, erhaltenen weissen  
Salz berechnet sich aus den gefundenen Mengen das Atomverhältniss  
zwischen Na, Cu und S zu 0.88:0.298:0.867 oder nahezu  $\text{Na}:\text{Cu}:\text{S}$   
 $= 0.9:0.3:0.9 = 3:1:3$ .

Es muss sonach:

1 Mol. des gelben Salzes . . . . .	=	4Na.1.Cu.4.S
beim Uebergang in das weisse Salz . .	=	3Na.1.Cu.3.S
verloren haben . . . . .	=	1Na — 1.S

und nicht, wie auf Seite 1680 fälschlich angegeben ist, 11 Na und  
11 S auf 3 Mol. wasserfreies, gelbes Salz.

Ferner ist Seite 1678, Zeile 8 von unten, bei den analytisch-n  
Resultaten zu setzen  $\text{OH}_2$  statt Br.

Auf Seite 1680, Zeile 13 von oben endlich ist zu lesen: „da auch  
kein Chlorkupfer gebildet wurde“ statt „die auch beim Chlorkupfer  
gebildet wurde“.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

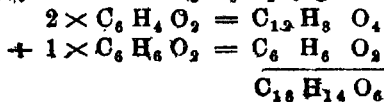
#### 505. C. Liebermann: Zur Formel des Chinhydrons.

(Eingegangen am 16. November.)

In No. 16 dieser Berichte verwahrt sich Hr. Wichelhaus gegen  
meine Widerlegung seiner Chinhydronformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , indem er  
zwar die Richtigkeit meiner Versuchsergebnisse annimmt, dieselben je-  
doch „nur als einen willkommenen Beleg“ für seine Auffassung an-

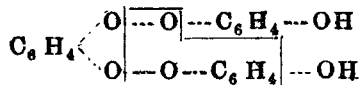
sieht. Mir ist eine derartige Deutung meiner Versuche unverständlich, sie zwingt mich noch einmal auf diese Angelegenheit zurückzukommen.

Zunächst soll ich Herrn Wichelhaus das Umgekehrte des von ihm Behaupteten unterschieben, indem ich annehme, dass nach seiner Formel das Chinhydrin eine Verbindung von 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Hydrochinon sei, während er es sich „aus 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon zusammengesetzt“ denkt. In dieser Hinsicht muss ich jedoch bei meiner früheren Behauptung stehen bleiben, dass nämlich eine Verbindung, welche durch directe Addition von  $C_6H_4O_2$  und  $C_6H_6O_2$  entsteht, wenn sie wirklich die von Wichelhaus aufgestellte Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  besitzt, nur bestehen kann aus 2 Mol.  $C_6H_4O_2$  (Chinon) und 1 Mol.  $C_6H_6O_2$  (Hydrochinon) weil



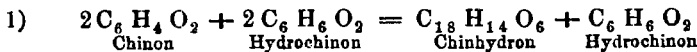
gibt.

Und ferner zeigt die Theilung der Wichelhaus'schen Constitutionsformel des Chinhydrins:



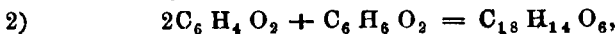
(durch die feinen Linien), dass damit eine additionelle Verbindung von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ausgedrückt wird.

Hr. Wichelhaus nimmt allerdings die Bildung von Chinhydrin scheinbar nicht einfach als Addition von Chinon und Hydrochinon an, sondern stellt für diesen Vorgang die Formel:



auf, welche gleichzeitig zeigen soll, dass das Resultat meiner Versuche, nämlich der Verbrauch gleicher Moleküle Chinon und Hydrochinon zur Bildung von Chinhydrin auch noch für seine Chinhydrin-formel gilt.

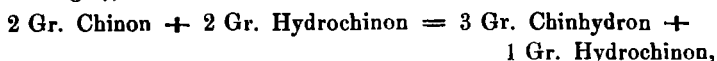
Diese Gleichung ist nun aber, wenigstens als chemische Umsetzungs-gleichung, ungenau, weil sie auf beiden Seiten die nämliche Substanz (Hydrochinon) enthält, welche demnach in der Reaction nicht gänzlich aufgebraucht ist. Diese Gleichung lautet richtig geschrieben, indem jederseits 1 Mol. Hydrochinon fortfällt:



wodurch sie ganz auf meine Auseinandersetzung von dem qualitativen und quantitativen Vorgang, wie er nach Wichelhaus' Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  stattfinden sollte, herauskommt.

Experimentell habe ich in meiner vorigen Abhandlung gezeigt, dass diese Gleichungen nicht bestehen und deshalb Wichelhaus'

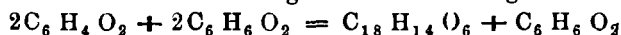
Formel unrichtig ist. In Gewichtsmengen übertragen, besagt nämlich Gleichung 1), dass



während ich in den Versuchen 1—3 nachwies, dass trotz mangelhafter Unlöslichkeit des Chinhydrone stets mehr als die so verlangte Menge, nämlich im Mittel 3.48 Gr. Chinhydrone erhalten wurden und kein überschüssiges Hydrochinon vorhanden war<sup>1)</sup>. Wäre wirklich, *Wichelhaus'* Formel entsprechend, überschüssiges Hydrochinon vorhanden, so müsste auch eine Vermehrung der ursprünglichen Chinonmenge eine bedeutende Steigerung der Chinhydroneausbeute herbeiführen, d. h. nach der richtig gestellten Gleichung 2):

2 Gr. Chinon + 1 Gr. Hydrochinon = 3 Gr. Chinhydrone ergeben, was nach meinen Versuchen 4—6 durchaus nicht der Fall ist.

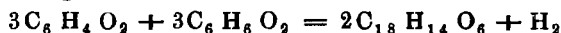
Hr. *Wichelhaus* will übrigens seine Gleichung



so verstanden wissen, dass das auf der rechten Seite der Gleichung neben Chinhydrone überschüssig angenommene Hydrochinon nur als kürzester Ausdruck eines Reductionsprodukts stehe, das thatsächlich zum Theil Chinhydrone sei und dessen Menge, meinen Versuchen entsprechend, vermehre. Eine solche Bildung von Chinhydrone aus Hydrochinon liesse sich nur auf Kosten einer anderen davon reducirten Verbindung oder wenn eine solche, wie hier, nicht vorhanden ist, unter Wasserstoffentwicklung denken:



oder auch mit Berücksichtigung der von mir ermittelten Mengenverhältnisse von Chinon, Hydrochinon und entstandenem Chinhydrone nach Gleichung:



Durch einen besonderen Versuch, in dem gleiche Gewichte Chinon und Hydrochinon in wässriger Lösung über Quecksilber gemischt wurden, habe ich mich überzeugt, dass, wie vorauszusehen war, dabei keine Spur Wasserstoff frei wird. Die angewandte Menge hätte, obiger Gleichung nach, 33 Cc. H geben müssen.

<sup>1)</sup> Selbstverständlich habe ich mich durch Controlle überzeugt, dass Hydrochinon für sich unter den Bedingungen meiner Versuche nicht wesentlich verändert wird.