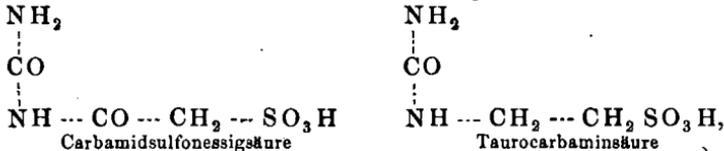


so dass sie passend als Carbamidulfonessigsäure zu bezeichnen ist.

Die Carbamidulfonessigsäure ist zugleich ein weiterer Beweis für die neue Sulfhydantoinformel, weil sich nur auf Grundlage dieser ihre Bildung, ohne complicirte molekulare Umlagerungen voraussetzen, erklären lässt.

Die Constitution der Carbamidulfonessigsäure erinnert an jene der von E. Salkowski ¹⁾ aus Taurin und Kaliumpseudocyanat dargestellten Taurocarbaminsäure:



jedoch konnte aus taurocarbaminsaurem Kalium weder durch Oxydation mit Salpetersäure, noch mit chloresurem Kalium und Salzsäure carbamidulfonessigsäures Kalium erhalten werden.

352. S. Levy und G. Schultz: Ueber gechlorte Chinone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über die Einwirkung von Ammoniak, Aminen u. s. w. auf Halogenderivate der Chinone haben wir uns zunächst mit der Darstellung und näheren Erforschung der gechlorten Chinone beschäftigt. Wöhler's interessante Beobachtung, dass Chinon durch Salzsäure in Monochlorhydrochinon übergeht, liess es uns als wahrscheinlich erscheinen, dass unter denselben Bedingungen aus dem Monochlorchinon ein Dichlorhydrochinon, aus Dichlorchinon Trichlorhydrochinon und aus dem Trichlorchinon Tetrachlorhydrochinon entstehen könnte. Vermöge dieser Reaktion und Oxydation der jedes Mal erhaltenen Chlorsubstitutionsprodukte des Hydrochinons schien es dann möglich, von dem Chinon ausgehend, gleichsam wie auf einer Treppe, zum Chloranil zu gelangen. In der That kann dieser Uebergang ohne grosse Schwierigkeit bewirkt werden.

Monochlorhydrochinon $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$. Dieser schon von Wöhler dargestellte Körper bildet weisse, bei 98° schmelzende Krystalle. Mit Essigsäureanhydrid geht er in eine bei 72° schmelzende

¹⁾ Diese Berichte VI, 744 und 1191.

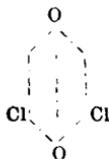
Diacetylverbindung, $C_6 H_3 Cl (OCH_3 \cdot CO)_2$, über, welche aus Alkohol in durchsichtigen, glänzenden Prismen krystallisirt. Die Dibenzoylverbindung, $C_6 H_3 Cl (OC_6 H_5 \cdot CO)_2$, durch Kochen von Monochlorhydrochinon mit Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt in langen, feinen, bei 130° schmelzenden Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Beim Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf etwa 150° liefert das Monochlorhydrochinon ein gechlortes Chinizarin, das in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Bei der Oxydation in wässriger Lösung mit Chromsäure und Schwefelsäure geht es der Hauptsache nach in Monochlorchinon über; daneben entsteht in geringer Menge α -Dichlorchinon.

Monochlorchinon, $C_6 H_3 Cl \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}$. Es gelingt erst nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol das Monochlorchinon von beigemengtem Dichlorchinon zu befreien. In reinem Zustande bildet es gelbe, dicke, prismatische Krystalle des rhombischen Systems, die bei 57° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure löst es sich und geht in ein Gemenge von α -Dichlorhydrochinon und Trichlorhydrochinon über, von denen das letztere in den Mutterlaugen bleibt.

α -Dichlorhydrochinon, $C_6 H_2 Cl_2 (OH)_2$, bildet, aus Chloroform umkrystallisirt, glänzende, bei 164° schmelzende Blättchen; im Uebrigen besitzt es die von Städeler angegebenen Eigenschaften. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure wird es in Dichlorchinon verwandelt.

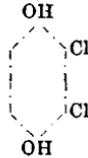
α -Dichlorchinon, $C_6 H_2 Cl_2 O_2$, aus Alkohol krystallisirt, liefert bei 154° schmelzende, dunkelgelbe Krystalle, welche mit concentrirter Salzsäure in ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon übergehen.

Ausser diesem schon längere Zeit bekannten Dichlorchinon, welches wir als α -Dichlorchinon bezeichnet haben, existirt noch eine von Faust aus Trichlorphenol und Salpetersäure dargestellte isomere Verbindung, welche wir β -Dichlorchinon nennen wollen. Demselben kommt die Constitution



zu. Das hieraus erhaltene β -Dichlorhydrochinon liefert mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, wie leicht erklärlich, kein gechlortes

Chinizarin, da dasselbe nur aus einem Dichlorhydrochinon von der Constitution



entstehen kann. Nach einem, allerdings nur mit sehr wenig Substanz ausgeführten Versuche, scheint das α -Dichlorhydrochinon ebenfalls kein Chinizarinderivat zu geben. Wir wollen auch das dritte der Theorie nach mögliche Dichlorchinon darstellen und die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf dasselbe studiren.

Das β -Dichlorchinon geht mit concentrirter Salzsäure in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon über.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir erwähnen, dass Trichlorphenol bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig der Hauptsache nach Chloranil liefert. Tribromphenol geht unter denselben Bedingungen in Bromanil und in einen amorphen, noch nicht eingehend studirten Körper über. Mit rother rauchender Salpetersäure liefert Tribromphenol unter noch nicht näher festgestellten Bedingungen Dibromchinon, gewöhnlich aber das von Armstrong auf dieselbe Weise dargestellte Orthobromdinitrophenol.

Trichlorhydrochinon $C_6HCl_3(OH)_2$. Die bisher noch nicht dargestellte Benzoylverbindung desselben bildet feine, farblose, bei 174° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich sind. Mit Phtalsäureanhydrid geht das Trichlorhydrochinon in kein gechlortes Chinizarin über.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählig in das in Wasser unlösliche Tetrachlorhydrochinon umgewandelt.

Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(OH)_2$ liefert mit Benzoylchlorid eine in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter lösliche, bei 230° schmelzende Benzoylverbindung.

Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$ krystallisirt aus Benzol in dicken, citroungelben, monoklinen und leicht spaltbaren Blättchen.

Bekanntlich erklärt man die Bildung des Monochlorhydrochinons aus Chinon und Salzsäure so, dass man zunächst ein Zwischenprodukt $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot Cl \\ OH \end{array} \right.$ annimmt, welches durch molekulare Umlagerung in Monochlorhydrochinon $C_6H_3Cl \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ übergeht. Wenn diese Annahme gerechtfertigt ist, so schien es wahrscheinlich, dass auch das Tetrachlorchinon beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in eine

Substanz von der Formel $C_6 Cl_4 \begin{cases} OCl \\ OH \end{cases}$ übergehen müsse. Unsere Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei dieser Reaktion das Tetrachlorchinon, wohl unter Abspaltung von Chlor, reducirt und in Tetrachlorhydrochinon verwandelt wird. Noch leichter kann die Reduktion des Chloranils durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler unter Freiwerden von Brom erzielt werden. Diese Versuche lassen die Annahme von Zwischenprodukten, welche die Gruppen OCl und OH enthalten, vor der Hand als überflüssig erscheinen und bestätigen die Auffassung von Wichelhaus (diese Berichte XII, 1504).

Nicht allein das Chloranil, wie schon Greiff und O. Fischer durch die Darstellung von Methylviolett aus Dimethylanilin und von Rosanilin aus Leukanilin gezeigt haben, sondern auch die anderen gechlorten Chinone und das Chinon selbst wirken als starke Oxydationsmittel, welche die Bromwasserstoffsäure zu Brom und selbst die Chlorwasserstoffsäure zu Chlor oxydiren und hierbei selbst Reduktion erleiden. In die so entstandenen Hydrochinone treten dann die frei gewordenen Halogene ein und wirken, wo es möglich ist, substituierend. Es ist daher erklärlich, dass z. B. aus Dichlorchinon nicht allein Tri-, sondern auch Tetrachlorhydrochinon entsteht u. s. w.

Wir sind damit beschäftigt die obigen Reaktionen auch bei anderen Chinonen und Ketonen durchzuführen.

353. L. F. Nilson: Ueber das Atomgewicht und einige Salze des Ytterbiums.

[Der k. Academie d. Wissenschaften zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt ¹⁾.]
(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei fortgesetzten Versuchen eine beträchtlichere Quantität Ytterbin aus dem verhältnissmässig so reichlichen Material, welches meinem vorigen Aufsätze ²⁾ über diese Erde zu Grunde liegt, in solcher Reinheit darzustellen, dass auch ihre concentrirtesten Lösungen nicht das geringste Absorptionsphänomen im Spektrum hervorrufen, erfuhr ich bald, dass dies nur mit Verwendung einer weit grösseren Menge gemischter Erden zu erreichen war. Durch Zertheilung der Erde, über welche ich damals verfügte (63 g RO = 126.3), in zahlreiche Fraktionen mittelst partieller Zersetzung der Nitate bei Schmelztemperatur ging es indessen hervor, dass die sogenannte Erbinerde, welche meine Vorgänger unlängst als das Oxyd eines einfachen Elementes angesehen hatten, aus nicht weniger, als sieben verschiedenen

¹⁾ Oefvers. af K. svenska vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.

²⁾ Diese Berichte XII, 550.