

278. G. Meyer: Ueber Aldehydammoniumbasen.

(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezüglich meiner Mittheilung in Heft 2 dieser Berichte über Aldehydammoniumbasen sehe ich mich zu der Nachricht genöthigt, dass sich meine Hoffnung, diese Basen würden sich so leicht darstellen lassen, nicht erfüllt hat. Ein Produkt, in welchem grössere Mengen Trimethylaldehydammoniumjodid dem Tetramethylammoniumjodid beigemischt waren, habe ich noch nicht wieder erhalten, und immer nur so geringe Mengen der Platinchloridverbindung, dass eine weitere Reinigung derselben durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei durch Zersetzung noch weitere Verluste stattfanden, nicht thunlich war. Es fehlt mir jetzt an Zeit und Material die Arbeit zu verfolgen.

279. S. Levy: Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. Els.]

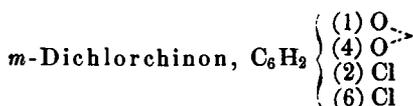
(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Chinons und seiner Derivate gegen die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren gab mir Veranlassung, im Anschluss an die gemeinschaftlich mit G. Schultz ¹⁾ in dieser Richtung angestellten Versuche, auch die Einwirkung von Brom auf die drei der Theorie nach möglichen Dichlorchinone zu studiren. Es schien wahrscheinlich, vermöge dieser Reaktion aus den drei Dichlorchinonen der Constitution nach völlig bekannte Dichlordibromchinone zu gewinnen, welche dann durch Behandeln mit ätzenden Alkalien in die entsprechenden Anilsäuren übergeführt werden könnten; ein Verfahren, wohl dazu geeignet, über die Frage nach der Stellung der beiden Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure Aufschluss zu geben. In diesem Sinne ist dasselbe auch schon von A. Krause ²⁾ am Schlusse seiner Arbeit »Zur Geschichte des Paraphenylendiamins« angedeutet und in Vorschlag gebracht worden.

Zum Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen habe ich das *m*-Dichlorchinon gewählt, als die von den drei isomeren Dichlorchinonen am leichtesten in grösserer Menge zu erhaltende Verbindung, über deren Bildung hier noch einige Bemerkungen Platz finden mögen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 133.

²⁾ Diese Berichte XII, 56.



Bekanntlich war es Aug. Faust ¹⁾, dem es zuerst gelang, durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf das aus Phenol und Chlor darstellbare Trichlorphenol eine dem Staedeler'schen Dichlorchinon isomere Verbindung aufzufinden. Bei diesem Verfahren ist jedoch wegen der hierbei entstehenden Nebenprodukte (Oxalsäure, Pikrinsäure) die Ausbeute an Dichlorchinon eine sehr geringe, die sich nur erhöhen lässt und dann eine fast dem theoretischen Verhältniss entsprechende wird, wenn man, dem Vorschlage von P. Weselsky ²⁾ folgend, den zur Elimination der Salzsäure aus dem Trichlorphenol erforderlichen Sauerstoff anstatt der Salpetersäure der salpetrigen Säure entzieht.

Das nach den Angaben dieses Forschers dargestellte Chinon besitzt die von Faust beschriebenen Eigenschaften; besser als aus Alkohol lässt es sich, wie ich gefunden habe, aus Lignoïn oder Benzol umkrystallisiren, aus welchen Lösungsmitteln es sich in gelben Krystallen ausscheidet, die dem rhombischen System angehören.

Die Krystalle dieses Körpers zeigen nur sehr selten Endflächen; ferner ist die Beschaffenheit der Flächen eine so ungünstige, dass die Messungen nur als approximative bezeichnet werden können. Meistens sind die Krystalle nach einer Richtung stark verlängert und werden an der Luft bald undurchsichtig, so dass auch die Bestimmung der optischen Eigenschaften schwierig war; sie wurden als rhombisch berechnet. Vielleicht gelingt es später, das System an besser ausgebildeten Krystallen genauer zu bestimmen.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7127 : 1 : 2.027.$$

Beobachtete Formen: $\check{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$, $0P$.

Die Krystalle sind nach der Axe a stark verlängert.

Beobachtet

$$001 : 011 = 63^{\circ} 44'$$

$$122 : 12\bar{2} = 109^{\circ} 1'.$$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Durch schweflige Säure oder Zinnchlorür geht das mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtete Chinon in die schon von Faust untersuchte Hydroverbindung über, die mit Essigsäureanhydrid eine bei 66.5° schmelzende, aus verdünntem Alkohol in haarfeinen, glänzenden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 149.

²⁾ Diese Berichte III, 646.

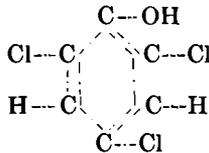
Nadelchen krystallisirende Diacetylverbindung, $C_6H_2Cl_2(OCOCH_3)_2$, liefert.

	Gefunden		Berechnet
Cl	27.5	27.4	26.99 pCt.

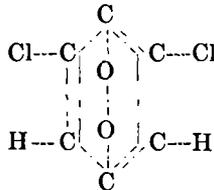
Die entsprechende Dibenzoylverbindung, $C_6H_2Cl_2(OCOC_6H_5)_2$, durch Kochen von *m*-Dichlorhydrochinon mit Benzoylchlorid am aufsteigenden Rohre erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Nadeln, die bei 105^0 schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	62.37	62.01 pCt.
H	3.1	3.1 »
Cl	18.6	18.34 »

In Folge seiner Bildungsweise aus einem Trichlorphenol von der Constitution



kommt dem von Faust aufgefundenen Dichlorchinon die Constitution



zu, für deren Richtigkeit ich einen weiteren experimentellen Nachweis überdies noch dadurch erbracht zu haben glaube, dass es mir gelungen ist, den in Rede stehenden Körper bei der Oxydation von *m*-Dichlor-*p*-phenylendiamin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu erhalten.

Der Verlauf der Oxydation dieser Base, die nach der Methode von O. Witt¹⁾ gewonnen wurde, ist nahezu derselbe wie in dem bei der Oxydation des Amido-*p*-dichlorbenzols von G. Schultz²⁾ und mir beobachteten Falle. Die nähere Untersuchung des Oxydationsprodukts, sein Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen Lösungsmittel und bei der Reduktion durch Zinnchlorür lassen nicht den geringsten Zweifel, dass es identisch ist mit dem von Faust durch Oxydation von Trichlorphenol erhaltenen Dichlorchinon.

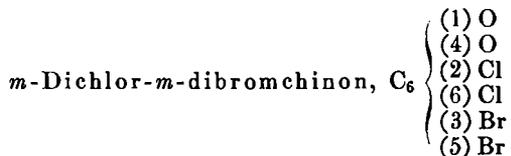
	Gefunden	Berechnet
Cl	40.29	40.11 pCt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1601.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 152.

Auch die krystallographische Bestimmung ergab die Identität beider Substanzen hinsichtlich der Gleichheit der Hauptwinkel der Krystalle.

Versuche, welche die Isolirung des dritten, bisher nicht bekannten *o*-Dichlorchinons bezwecken, beschäftigen mich augenblicklich.



m-Dichlor-*m*-dibromchinon entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute beim Kochen von in Eisessig gelöstem *m*-Dichlorchinon mit gleichfalls in Eisessig gelöstem Brom. Schon während des Kochens trübt sich die Lösung und scheidet goldgelbe, glänzende Blättchen aus, die, mit Essigsäure und warmem Alkohol ausgewaschen, am besten aus Benzol umkrystallisirt werden. So gereinigt, bildet es rothgelbe, tafelförmige Krystalle, die dem Tetrachlorchinon sehr ähnlich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.4	21.19 pCt.
Br	47.56	47.75 »

Krystallsystem: monosymmetrisch.

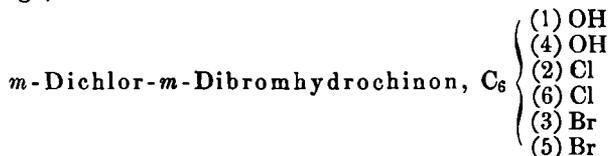
Isomorph mit Tetrachlorchinon und Trichlorbromchinon.

$$a : b : c = 1.445 : 1 : 3.0286$$

$$\beta = 74^\circ 31'.$$

Beobachtete Formen: $0P$, ∞P , $+P\infty$, $+2P\infty$.

Tafelförmig nach $0P$ und verlängert nach *b*. — Zwillinge nach $0P$ häufig ¹⁾.



Bei der Reduktion mit concentrirter Zinnchlorürlösung liefert das eben beschriebene Chinon die bereits von Krause erhaltene Hydroverbindung (Sdp. 230°); ein Versuch, der die Identität des von mir aus *m*-Dichlorchinon dargestellten *m*-Dichlor-*m*-dibromchinons mit der von Krause durch Bromiren von in Eisessig gelöstem Chinondichlordiimid erhaltenen Verbindung mit Evidenz nachweist. Es ist mir gelungen, das *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinon in gut messbaren, fast wasserhellen

¹⁾ Die mitgetheilten Krystallmessungen verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Gruenling, der dieselben in Groth's »Zeitschrift für Krystallographie« ausführlich besprochen wird.

Krystallen durch Umkrystallisiren aus alkoholischem Chloroform abscheiden zu können.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.25	21.06 pCt.
Br	47.43	47.47 »

Die Krystalle sind monosymmetrisch, isomorph mit Tetrachlorhydrochinon und Trichlormonobromhydrochinon.

$$a : b : c = 2.9760 : 1 : 2.7813$$

$$\beta = 77^{\circ} 22'$$

Beobachtete Formen: $0P$, ∞P , $-P$, $+P$.

Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt und meist nach der Axe b prismatisch verlängert.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu ∞P . Erste Mittellinie Axe b . Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis. Zwillinge nach der Basis häufig¹⁾.

Monochlormonobromanilsäure, $C_6ClBr(OH)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} (1) O \\ (4) O \end{array} \right.$

Auch das Verhalten des m -Dichlor- m -dibromchinons gegen Alkalien und das dabei entstehende Zersetzungsprodukt mussten auf's Neue die Uebereinstimmung beider Dichlordibromchinone darthun. Zwischen der von mir aus dem m -Dichlor- m -dibromchinon mittelst Kalilauge nach der von Graebe gegebenen Vorschrift dargestellten Chlorbromanilsäure und der von Krause sorgfältig untersuchten, vermochte ich keinen Unterschied zu entdecken.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.45	14.00 pCt.
Br	31.02	31.56 »

Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure:

	Gefunden	Berechnet
K	21.06	21.27 pCt.
H ₂ O	9.67	9.78 »

Die Untersuchung der aus dem p -Dichlorchinon entstehenden Bromprodukte ist in Angriff genommen.

280. Lewis T. Wright: Ueber Kupfersulfid im Colloidalzustande.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im XVI. Bande dieser Berichte Seite 1142 hat Hr. Spring eine vorläufige Mittheilung »Ueber Kupfersulfid im Colloidal-Zustande« publicirt. In einer früheren Mittheilung (Journal of Chemical Society 43, p. 163) habe ich den Colloidal-Zustand des Kupfersulfids sowohl als den des Eisensulfids schon erwähnt.