

Salz in etwa 12 Theilen Wasser löst. In der Lösung sind offenbar noch die weit leichter löslichen Zersetzungsproducte enthalten, welche sich nur sehr allmählig beim Verdunsten der Lösung wieder zu Natriumparawolframat verbinden.

Augenblicklich bin ich mit einer eingehenden Untersuchung der Doppelsalze der Wolframsäure beschäftigt, um definitiv darüber entscheiden zu können, ob in den Parawolframaten das Verhältniss von Base zu Säure wie 3:7 oder wie 5:12 das richtigere ist¹⁾.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

473. S. Levy: Zur Constitution der Chloranilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor etwa zwei Jahren der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung »Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons«²⁾ habe ich hervorgehoben, dass das Verhalten vierfach substituirteter, gleichzeitig Chlor und Brom enthaltender Chinone gegen ätzende Alkalien sich werde in Anwendung bringen lassen zur Feststellung der der Chloranilsäure zukommenden Constitution.

Ausgehend vom Faust'schen *m*-Dichlorchinon, konnte ich dasselbe mittelst Brom in ein der Constitution nach völlig bekanntes Dichlordibromchinon (*m*-Dichlor-*m*-dibromchinon) überführen, aus welchem sich beim Behandeln mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure die von Krause³⁾ zuerst erhaltene und von ihm ausführlich untersuchte Chlorbromanilsäure abscheiden liess.

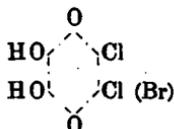
Entscheidend für die Frage nach der Constitution der Chloranilsäure musste nun der auf gleiche Weise mit dem *p*-Dichlorchinon angestellte Versuch sein; erwies sich nämlich die aus dieser Verbindung erhaltene Anilsäure als identisch mit der aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon abgeschiedenen, — und der Versuch hat in diesem Sinne entschieden — so war sowohl für die Monochlormonobromanilsäure als

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, Bd. 27, 72—76.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1444.

³⁾ Diese Berichte XII, 56.

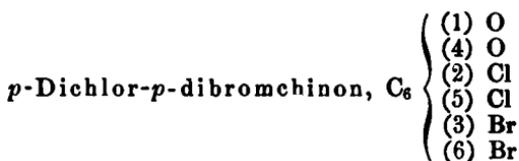
auch für die Chloranilsäure die Stellung der Hydroxylgruppen bewiesen, die demnach gemäss folgender Formel:



zu einander und zu den Chinonsauerstoffatomen in der Orthostellung stehen; eine Auffassung, die auch vor Kurzem R. Nietzki und Th. Benckiser¹⁾ in ihrer schönen Arbeit »Ueber die Synthese von Benzolderivaten aus Kohlenoxyd und Kalium« wahrscheinlich gemacht haben.

Vollkommen unabhängig von mir hat Hr. Th. Benckiser auf Veranlassung von R. Nietzki die Constitution der Chloranilsäure auch auf dem oben bezeichneten Wege aufzuklären versucht; wie Hr. Nietzki mir brieflich mittheilt, hat Hr. Benckiser meine nachstehend beschriebenen Beobachtungen durch Vergleich seiner von ihm dargestellten Präparate mit den von mir erhaltenen bestätigen können.

Das zu nachfolgenden Versuchen benutzte *p*-Dichlorchinon wurde theils nach den von G. Schultz und mir²⁾ gemachten Angaben durch Oxydation von Amidoparadichlorbenzol mittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gewonnen, theils geschah seine Bereitung aus Chinon durch successive Behandlung desselben mit Salzsäure und darauf folgende Oxydation der entstandenen Hydroverbindung. Das nach beiden Darstellungsmethoden erhaltene *p*-Dichlorchinon bildete die bekannten spießsformigen Krystalle von goldgelber Farbe, die constant bei 159° schmolzen.



p-Dichlorchinon (5 g) wurde in Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Brom (10 g), welche ebenfalls in Eisessig gelöst waren, hinzugegeben. Anfangs blieb die Flüssigkeit klar, aber schon nach kurzem Kochen am Rückflusskühler war die rothbraun gefärbte Flüssigkeit von gelben, goldglänzenden Blättchen durchsetzt, deren Bildung noch beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Aus der gut abgekühlten Mutterlauge der Eisessiglösung krystallisirt nach und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1838.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 152.

nach noch etwas derselben Verbindung aus. Sie wurde abfiltrirt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel sie sich beim langsamen Verdunsten in besonders gut ausgebildeten Krystallen von rothbrauner Farbe abscheidet. In Wasser ist sie unlöslich und wird ebenso wie die entsprechende Meta-Verbindung von Aether und siedendem Alkohol nur sehr schwer aufgenommen.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6Cl_2Br_2O_2$	I.	Gefunden II.	III.	
C	21.49	21.43	21.36	—	pCt.
H	—	0.62	0.29	—	,
Cl	21.19	—	—	21.01	,
Br	47.75	—	—	47.48	,

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.446 : 1 : 2.850.$$

$$\beta = 77^\circ 30'.$$

Beobachtete Formen: 0 P, ∞ P ∞ , + 2 P ∞ , + P.

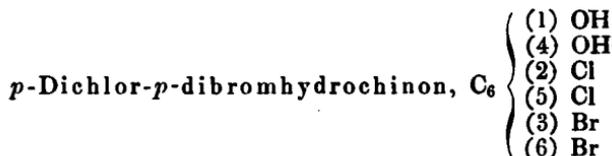
Die goldbraunen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen von 0 P oder prismatisch und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert.

Spaltbarkeit parallel 0 P vollkommen.

Ein Vergleich der Krystallelemente des *p*-Dichlor-*p*-dibromchinons mit denen des *m*-Dichlor-*m*-dibromchinons

$$\left(\begin{array}{l} a : b : c = 1.445 : 1 : 3.0286 \\ \beta = 74^\circ 31' \end{array} \right)$$

lehrt, dass die Para- und Metaverbindung nicht isomorph sind, dass aber das Verhältniss von a : b bei den beiden dasselbe geblieben, während nur die c-Achse verändert ist. Die beiden Verbindungen zeigen also ausgesprochene morphotropische Beziehungen. Diese und die nachfolgende Krystallmessung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Lirch, der dieselben im mineralogischen Institut des Prof. Bücking ausgeführt hat. Seiner detaillirten Beschreibung der Krystalle habe ich das Erwähnte entnommen.



Wird fein gepulvertes *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon mit Zinnchlorür, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, so geht es quantitativ in die entsprechende Hydro-

verbindung über, die nach dem Auswaschen mit Wasser noch eine mattgelbe Farbe zeigt, durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol aber fast farblos erhalten werden kann. Die Farbe und Ausbildung der Krystalle sind ganz so wie beim *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinon¹⁾, von dem sie dem Ansehen nach kaum zu unterscheiden sind. Sie schmelzen constant bei 230° zu einer röthlichbraun gefärbten Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen im Sauerstoffstrom Zahlen, die zur Formel $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$ passen.

Ber. für $C_6Cl_2Br_2O_2H_2$	Gefunden
C 21.36	20.93 pCt.
H 0.59	0.94 »

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.971 : 1 : 2.723.$$

$$\beta = 77^\circ 24'$$

Beobachtete Formen: $0P$, $\infty P\infty$, $-P$.

Die farblosen bis schwach braun gefärbten Krystalle sind prismatisch und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert.

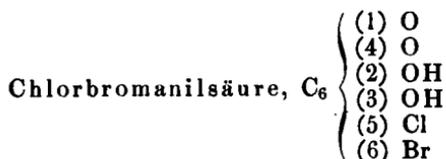
Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen.

Vergleicht man die Krystallelemente des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons ($a : b : c = 2.9760 : 1 : 2.7813$, $\beta = 77^\circ 22'$) mit denen des *p*-Dichlor-*p*-Dibromhydrochinons, so ergibt sich, dass diese Verbindungen vollkommen isomorph sind; also ist hier ein anderes Verhalten constatirt als bei den entsprechenden Oxydationsproducten.

Zur näheren Charakterisirung der beiden, in ihrem ganzen Verhalten so ähnlichen Dichlordibromhydrochinone schien es gerathen, die entsprechenden Acetylverbindungen darzustellen; dieselben entstehen beim Kochen der Hydrochinone mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler und lassen sich nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich schwer löslich sind, leicht reinigen. Aus Eisessig krystallisirt, stellen sie feine, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, während sie sich aus Benzol in etwas derberen, völlig farblosen Kryställchen abscheiden. Der Schmelzpunkt des Diacetyl-*p*-dichlor-*p*-Dibromhydrochinons liegt bei 265°, der des *m*-Dichlor-*m*-Dibromdiacetylhydrochinons bei 269—270°.

¹⁾ Gelegentlich einer kurzen Beschreibung des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons habe ich irrthümlicher Weise angegeben, dass dasselbe ebenso wie sein Oxydationsproduct mit den von Krause durch Bromiren von in Eisessig gelöstem Chinondichlordiimid erhaltenen Verbindungen identisch seien. Diese Angabe bezieht sich auf das *p*-Dichlor-*p*-dibromhydrochinon. Der Schmelzpunkt des *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinons liegt bei 233°.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6Cl_2Br_2O_2$	$\begin{matrix} OCH_3CO \\ \diagdown \\ OCH_3CO \end{matrix}$	I. p.	II. m.
C	26.49	26.22	26.09 pCt.
H	1.32	1.53	1.58 »



p-Dichlor-*p*-dibromchinon lässt sich leicht in die zugehörige Anilsäure verwandeln, wenn man hierbei die von Stenhouse¹⁾ etwas modificirte Graebe'sche²⁾ Vorschrift zur Darstellung der Chloranilsäure befolgt, nach welcher auf 5 Theile mit Alkohol befeuchtetem *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon 6 Theile Kalihydrat kommen, die in 150 Theilen Wasser gelöst sind. Nach einmaligem Aufkochen ist die Umwandlung vor sich gegangen; aus dem durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Kaliumsalz (prächtige, zolllange, prismatisch ausgebildete Nadeln von dunkelrother Farbe) scheidet sich bei Zusatz von verdünnter Salzsäure die Säure, roth gefärbt, krystallinisch ab; sie erwies sich bei näherer Untersuchung als chlor- und bromhaltig. Wie es Krause angiebt, zeigt sie aus Wasser umkrystallisirt je nach der Concentration der Lösung ein verschiedenes Aussehen; beim Erkalten verdünnter Lösungen setzen sich hellrothe, glimmerartige Blättchen ab, concentrirte Lösungen geben dunkelrothe Schüppchen. Auch im Uebrigen stimmen die Eigenschaften der aus *p*-Dichlor-*p*-dibromchinon erhaltenen Chlorbromanilsäure mit denen der aus *m*-Dichlor-*m*-dibromchinon dargestellten Verbindung vollständig überein, so dass über die Identität der beiden Substanzen kein Zweifel herrschen kann.

Die bei 125° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_6ClBrO_4H_2$ übereinstimmen.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6ClBrO_2(OH)_2$		I.	II.
C	28.40	28.26	— pCt.
H	0.79	0.89	— »
Cl	14.00	—	14.23 »
Br	31.56	—	31.12 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 14.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 32.

Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6ClBrO_2(OK)_2 + 2H_2O$	I.	II.
H_2O	9.84	9.80	9.82 pCt.
K	21.42	21.21	21.25 >

Ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, das dritte mögliche Dichlorchinon darzustellen und das Verhalten seines Bromderivats gegen Kalilauge zu studiren.

474. E. Buchner und Th. Curtius: Synthese von Keton- säureäthern aus Aldehyden und Diazoessigäther.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor mehr als einem Jahr hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht ¹⁾, dass durch Erhitzen von Diazoessigäther mit Bittermandelöl und Behandeln des Productes mit wässrigem Alkali geringe Mengen einer krystallisirten Säure entstehen, welche den Schmelzpunkt und den charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure besitzt. Da aber inzwischen durch nähere Untersuchungen über die Eigenschaften der Diazoessigsäure und ihr Verhalten zu anderen Körpern die Annahme immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewann, dass die überhaupt unerklärliche Bildung von Phenylessigsäure hierbei nur einer secundären Reaction zugeschrieben werden könne, haben wir gemeinschaftlich die Einwirkung von Aldehyden auf Diazoessigäther einer erneuten Untersuchung unterzogen und in der That die vorgefasste Ansicht bestätigt gefunden, dass auch in diesem Falle die Reaction dem schon früher erkannten Verhalten der Diazoessigsäure vollkommen analog verläuft.

Wie nämlich durch Einwirkung von Wasser, Alkoholen, organischen Säuren auf Diazoessigäther Glycolsäuren²⁾ entstehen, bilden sich bei der Einwirkung der Aldehyde Ketonensäuren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 956.

²⁾ Diese Berichte XVII, 954.