

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um darzuthun, dass die eindeutige Bezeichnung von Verbindungen mit complexen Functionen nach den Grundsätzen der neuen Nomenclatur wesentliche Schwierigkeiten nicht bietet, insoweit die bezüglichen Substanzen denjenigen Classen organischer Körper angehören, welche bei den Beratungen des Genfer Congresses bereits Berücksichtigung gefunden haben.

**305. C. Loring Jackson und H. S. Grindley: Ueber Hemiacetale, welche sich von substituirten Chloranilen ableiten.**

(Eingegangen am 3. Juni.)

Im Verlauf unserer Arbeit über Derivate des Chloranils haben wir einige Substanzen entdeckt, welche uns genügendes Interesse zu bieten scheinen, um schon jetzt der Gesellschaft über sie zu berichten.

Nachdem wir, wie in unserer vorigen Mittheilung ausgeführt wurde<sup>1)</sup>, gefunden hatten, dass Natriummalonsäureester die Phenoxygruppen aus dem Diphenoxydichlorchinon entfernt, stellten wir einen Versuch an, um zu sehen, ob Natriummethylat die gleiche Wirkung ausüben würde; auf diese Weise erhielten wir das Natriumsalz einer weissen unlöslichen Substanz, welche nach dem Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Trocknen über Schwefelsäure und Paraffin analysirt wurde. Die Resultate zeigten, dass ein Dimethoxydichlorchinon vorlag, an welches noch zwei Moleküle Methylalkohol angelagert waren.

Analyse: Ber. für  $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3OH)_2$ .

Proc.: C 39.87, H 4.65, Cl 23.59.

Gef. » » 39.13, 40.02, » 4.90, » 23.83, 23.28.

Die Analyse des Natriumsalzes bestätigte diese Analyse.

Analyse: Ber. für  $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3ONa)_2 + (CH_3OH)_2$ .

Proc.: Na 11.24.

Gef. » » 11.31, 11.50.

Das im Vacuum getrocknete Salz verlor bei 100° 15.77 pCt. Ber. für 2  $CH_3OH$  15.64 pCt. Das erhitze Salz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3ONa)_2$ .

Proc.: Na 13.34.

Gef. » » 13.61.

Die weisse Substanz verwandelt sich leicht in das rothe Dimethoxydichlorchinon vom Schmp. 141—142°, welches von Kehrman<sup>2)</sup> entdeckt worden ist. Diese Umwandlung wird bewirkt durch Er-

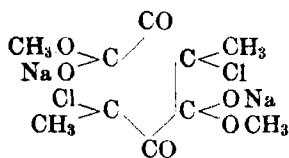
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 397.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 40, 370.

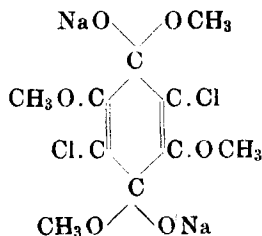
hitzen des Körpers für sich auf 170—173°, durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure langsam in der Kälte, rasch dagegen beim Erhitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol und endlich durch Behandeln entweder der freien Verbindung oder ihres Natronsalzes mit Benzoylchlorid in einer geschlossenen Röhre auf 100°, wobei Methylbenzoat als secundäres Product auftritt. Essigsäureanhydrid zersetzt den Körper in derselben Weise, aber langsamer.

Bei Betrachtung der Constitution des Salzes ist es einleuchtend, dass die zwei Moleküle Natriummethylat nur in zwei verschiedenen Arten an das Molekül des Dimethoxydichlorchinons angelagert sein können. Erstens können sie an den Benzolring heranaddirt sein in der Art der von J. U. Nef<sup>1)</sup> entdeckten Bromadditionsproducte, oder zweitens können sie sich an die Chinonkohlenstoffatome angelagert haben derart, dass diese zwei Ketongruppen (:CO) in Hemiacetalgruppen (:COH. OCH<sub>3</sub>) umgewandelt worden sind.

Die erstere Anschauung wird durch die unten folgende Formel I, die zweite durch die Formel II illustriert. Bei den folgenden Erörterungen ist es nicht nothwendig, die isomere Form von I in Betracht zu ziehen.



I.



II.

Formel I scheint uns nicht zulässig wegen der Zersetzung der Substanz durch Hitze, Benzoylchlorid, und besonders durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, und weil es nicht möglich erscheint, dass eine am Benzolring haftende Methylgruppe so leicht abgespalten werden sollte. Andererseits muss jedoch daran erinnert werden, dass Stieglitz<sup>2)</sup> den Dichlorchinondimalonsäureester durch Natronhydrat in der Kälte zersetzt und dabei *p*-Chloroxychinon erhalten hat, woraus hervorgeht, dass in diesen Chloranilabkömmlingen der Kohlenstoff oft nur lose am Benzolring haftet; und ferner sind die Nef'schen Chlor- und Bromadditionsproducte ebenso wie unsere Verbindung weiss. Diese Ueberlegungen veranlassen uns, die Verwerfung der Formel I noch nicht als definitiv anzusehen.

Formel II andererseits befindet sich im Einklang mit allen beobachteten Thatsachen, denn ein derartiges Hemiacetal würde durch

<sup>1)</sup> Am. chem. J. 12, 485.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Journ. 13, 40.

Säuren leicht zum Chinon verseift werden, würde leicht in der Hitze Methylalkohol abspalten, würde Salze bilden und mit Benzoylchlorid in erster Instanz ein Benzoat bilden, aus welchem sich leicht Methylbenzoat unter gleichzeitiger Bildung des Chinons abspalten könnte. Wir haben daher fürs erste diese Formel angenommen, hoffen jedoch ihre Richtigkeit durch unsere weiteren Versuche noch besser beweisen zu können. Dieser Formel entsprechend müsste die Verbindung Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal genannt werden.

Natriumäthylat reagirt in derselben Weise und liefert das entsprechende Aethylhemiacetal.

Analyse: Ber. für  $C_6(C_2H_5O)_2Cl_2O_2(C_2H_5OH)_2$ .

Procente: C 47.06, H 6.16, Cl 19.89.

Gef. » » 47.02, » 6.57, » 19.78.

Diese Verbindung verwandelt sich leicht in Diäthoxydichlorchinon vom Schmp. 104—105° (entdeckt von Stenhouse<sup>1)</sup>) durch Erhitzen auf 140—143° oder durch die Einwirkung von verdünnten Säuren. Sie bildet gleichfalls ein gut krystallisirendes Natriumsalz.

Bromanil liefert ähnliche Resultate, doch haben wir die Producte noch nicht analysirt.

Wir haben auch gefunden, dass Natriumäthylat Verbindungen mit Chinon und Phenanthrenchinon liefert, in Folge der geringen Beständigkeit dieser Substanzen ist es uns bisher jedoch nicht gelungen, festzustellen, ob dieselben mit den in dieser Abhandlung beschriebenen Hemiacetalen verwandt sind.

Wir möchten uns die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die verschiedenen Chinone zum weiteren Studium reserviren.

### 306. Harry C. Jones: Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium.

(Erwiderung auf S. U. Pickering's Kritik.)

(Eingegangen am 10. Juni.)

Vor kurzer Zeit veröffentlichte ich einen Aufsatz<sup>2)</sup>, in dem die Grösse des Versuchsfehlers angegeben war, den Hr. Pickering in seiner Arbeit über die »Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlornatrium gemacht hatte. Obwohl dieser Fehler sehr zu seinen Gunsten berechnet war, erreichte er doch in einem Falle 53.8 pCt. In einer meiner Mittheilungen<sup>3)</sup> war ebenfalls darauf hingewiesen, dass, wenn meine Resultate in Ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. B, 8, 16.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 547.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 11, 116.