

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

706. Heumann, Karl. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1893.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

i. V.
W. Will.

Mittheilungen.

77. H. S. Grindley und C. Loring Jackson: Ueber einige Derivate des Chloranils.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Hoffnung unternommen, dass sie einiges Licht auf die Ersetzung eines Theils des Broms durch Wasserstoff werfen würde, welche statthat, wenn Tribromdinitrobenzol¹⁾ und verwandte Körper mit Natriummalonsäureester oder Natriumäthylat behandelt werden, denn obgleich nach den Versuchen von Stieglitz²⁾ mit Natriummalonsäureester ein Ersatz von Chlor durch Wasserstoff nicht beobachtet wurde, indem als Reactionsproduct Dichlorchinondimalonsäureester entstand, so hofften wir doch, die gewünschte Reaction bei Anwendung von Derivaten des Chloranils, in welchen ein Theil des Chlors durch andere Radicale ersetzt ist, durchführen zu können.

Herr Professor J. U. Nef, in dessen Laboratorium die Untersuchung von Stieglitz ausgeführt wurde, theilte uns auf eine diesbezügliche Anfrage mit, dass unsere Arbeit nicht mit seinen Plänen betreffs des Chloranils collidiren würde.

Die ersten Resultate unserer Arbeit scheinen uns, obgleich sie nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben, dennoch merkwürdig genug, um diese vorläufige Notiz zu rechtfertigen.

Wenn man Chloranil mit Natriumphenolat behandelt, so entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 242^o schmilzt und die folgenden Analysenresultate lieferte:

Analyse: Ber. für $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$ Proc.: C 59.84, H 2.77, Cl 19.67; gef. Proc.: C 59.85, H 3.31, Cl 19.75.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 11, 93, 541; 12, 7, 164, 289; 13, 164.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 13, 38.

Jodwasserstoffsäure reducirt den Körper zu dem entsprechenden Hydrochinon, welches weisse, bei 197° schmelzende Nadeln bildet.

Behandelt man das erwähnte Diphenoxydichlorchinon mit einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester im Verhältniss von 2 Molekülen Ester auf 1 Molekül des Chinons und fügt einen Ueberschuss von 2 Molekülen Natriumäthylat hinzu, so erhält man einen blauen Niederschlag, welcher beim Ansäuern eine gelbe, durch Krystallisation aus Alkohol leicht zu reinigende Substanz liefert. Die reine Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 132° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_6Cl_2(CH(COOC_2H_5)_2)_2O_2$ Proc.: C 48.68, H 4.46, Cl 14.41; gef. Proc.: C 48.53, H 5.06, Cl 14.41.

Der Körper wird durch oxydirende Agentien nicht angegriffen, Jodwasserstoffsäure dagegen verwandelt ihn in eine weisse Substanz, wahrscheinlich das entsprechende Hydrochinon. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass die Verbindung den Dichlorchinondimalonsäureester darstellt; dieselbe ist wahrscheinlich identisch mit der von Stieglitz durch directe Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Chloranil erhaltenen. Dieser Körper muss durch Ersatz zweier Phenoxygruppen durch zwei Reste des Malonsäureesters entstanden sein, eine Anschauung, welche durch die Auffindung von Phenol unter den Reactionsproducten bestätigt wurde. Die leichte Ersetzung des Phenoxy's durch das Malonsäureesterradical, selbst wenn ersteres an einen Benzolring gefesselt ist, legt andere Untersuchungen in derselben Richtung nahe, welche im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen werden sollen. Der Dichlorchinondimalonsäureester krystallisirt in gelben Nadeln und bildet mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrat oder Alkoholat ein Salz von blauer Farbe, welche ebenso intensiv und lebhaft ist wie die des Anilinblaus. Die Farbenwechsel ist einer der auffallendsten, den wir kennen. Das Salz wurde zur Analyse als ein lebhaft blauer Niederschlag erhalten durch Zusatz von nicht überschüssigem Natriumäthylat zu einer ätherischen Lösung der Substanz; es wurde durch Waschen mit Aether gereinigt.

Ber. für $C_6Cl_2(CNa(COOC_2H_5)_2)_2O_2$ Proc.: Na 8.57; gef. Proc.: Na 8.49.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard University. Cambridge U. S. America. 10. Januar 1893.