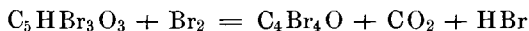


Durch die Einwirkung von wässrigem Brom haben wir das Tetrabromfurfuran nach der Gleichung:



erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 63—64° und ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_4\text{Br}_4\text{O}$	Gefunden
Br 83.33	83.68 pCt.

Aus der wässrigen Lösung haben wir eine kleine zur Analyse nicht hinreichende Menge Dibrommaleinsäure erhalten, welche durch den Schmelzpunkt (114—115°) ihres Anhydrids erkannt wurde.

Cambridge, Harvard College, U. S. A., 30. Juni 1884.

417. C. Willgerodt und E. Huetlin: Ueber Darstellung und Eigenschaften der *p*- und *o*-Nitrophenyläther des α -Dinitrophenols und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 29. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

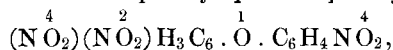
Die folgenden vier Aether wurden von uns in der Weise dargestellt, dass wir alkoholische Lösungen von α -Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid auf *p*- und *o*-Nitrophenolkalium einwirken liessen. Die Umsetzungen der auf einander einwirkenden Verbindungen vollziehen sich nach den Verhältnissen ihrer Molekulargewichte. Zu der Aetherbildung erfordert 1 g α -Dinitrochlorbenzol 0.88 g, 1 g Pikrylchlorid dagegen 0.72 g Mononitrophenolkalium. Die Aether des α -Dinitrophenols lassen sich nur bei höherer Temperatur und höherem Drucke in zugeschlossenen Gefässen erzeugen. Es wurde von uns constatirt, dass die Umsetzung der in Glasröhren zusammengebrachten Körper erst dann eine vollständige war, wenn 5—6 Stunden lang auf 150—160° erhitzt wurde. Weit leichter entstehen die Pikrinsäureäther, indem man die Nitrophenolate mit einer alkoholischen Pikrylchloridlösung übergiesst und am Rückflusskühler kocht.

Ausser Chlorkalium entstehen bei der angedeuteten Aetherificirung nur dann noch andere Nebenprodukte, wenn man die Nitrophenole bei der Phenolatbildung mit Kalilauge übersättigt hat. Das überschüssige Kaliumhydroxyd veranlasst zunächst das Entstehen von Kaliumalkoholat und dann weiter das Auftreten von α -Dinitrophenyläthyläther (Schmp. 86°) und Pikrinsäureäthyläther (Schmp. 83°). Beide Aether lassen sich von den Hauptprodukten leicht trennen, weil sie

in Alkohol löslicher sind als die letzteren und somit in den Mutterlaugen verbleiben.

Die Mononitrophenyläther der Pikrinsäure werden von Kalilauge langsam in der Kälte, rasch beim Kochen zersetzt, und beim Erkalten scheidet sich pikrinsaures Kalium in den charakteristischen langen Nadeln aus, während Nitrophenolkalium in Lösung bleibt. Die Aether des α -Dinitrophenols sind beständiger als die der Pikrinsäure, lassen sich jedoch ebenfalls durch längeres Kochen mit Laugen verseifen.

1. Der α -Dinitrophenyl-*p*-nitrophenyläther,

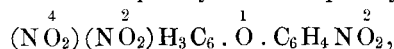


schmilzt bei 114° und krystallisirt aus mit Wasser getriebten alkoholischen Lösungen in dünnen, wasserhellen, irregulären sechseitigen Täfelchen, die dem blossen Auge als Nadeln erscheinen. Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen diesen Aether schon in der Kälte auf, und beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleibt er in Form öligler Tropfen, die erst nach längerer Zeit in den krystallinischen Zustand übergehen. In Aether ist diese Verbindung schwer, in Petroläther nicht löslich.

Dass ein Trinitrophenyläther in der beschriebenen Substanz vorlag, wurde durch folgende Analysen bewiesen:

	Gefunden	Berechnet
C	46.84	47.21 pCt.
H	2.7	2.29 »
N	14.08	13.77 »

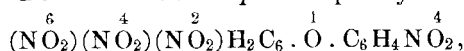
2. Der α -Dinitrophenyl-*o*-nitrophenyläther,



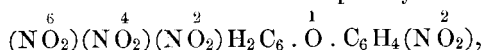
schmilzt bei 119° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen. Gegen alle oben angeführten Lösungsmittel verhält sich diese Verbindung fast genau so wie der isomere *p*-Nitrophenyläther. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich indessen in Form flechtenartiger Gebilde aus; beim Verdunsten der übrigen Lösungsmittel wurde der Körper sofort im festen Zustande und zwar in Form wohlausgebildeter Prismen erhalten.

Die Formel des Aethers wurde durch Analysen festgestellt.

	Gefunden	Berechnet
C	47.36	47.21 pCt.
H	2.54	2.29 »
N	13.69	13.77 »

3. Der Pikrinsäure-*p*-nitrophenyläther,

lieferte bei der Verbrennung 40.84 statt 41.14 pCt. Kohlenstoff und 2.48 statt 1.71 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 153° und sie krystallisirt aus Alkohol in dünnen, wasserhellen, kleinen Blättchen, die, wenn sie beim Aufbewahren dem Lichte ausgesetzt werden, eine röthliche Färbung annehmen. In Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen sich diese Krystallblättchen schon beim Uebergiessen auf; in Aether und Petroläther lösen sie sich schwieriger.

4. Der Pikrinsäure-*o*-nitrophenyläther,

schmilzt bei 172—173° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln. Gegen die übrigen angeführten Lösungsmittel verhält er sich wie die vorhergehende Verbindung. Auch hier wurde die Formel durch eine Verbrennung bestätigt.

	Gefunden	Berechnet
C	40.81	41.14 pCt.
H	2.18	1.71 »

Freiburg i./B., den 27. Juli 1884.

418. Gerhard Krüss: Ueber eine neue Darstellungsmethode für Nitrile.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 1. August.)

Zur Darstellung von Nitrilen aus aromatischen Säuren, im Besonderen zur Darstellung von Benzonnitril, verfährt man am Besten nach E. A. Letts¹⁾, welcher zeigte, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf aromatische Säuren fast ausschliesslich Nitrile gebildet werden, während durch gleiche Einwirkung auf die Fettsäuren zum grössten Theile Amide entstehen.

Wenn auch das Letts'sche Verfahren das vortheilhafteste zur Darstellung von Nitrilen war, so lieferte dasselbe immerhin keine grossen Ausbeuten, da bei Einwirkung von einem Molekül Rhodan-

¹⁾ Diese Berichte V, 669.