

375. C. Loring Jackson und W. S. Robinson:  
 Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureester  
 auf Tribromdinitrobenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Wenn man eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester zu in Aether gelöstem Tribromdinitrobenzol fügt, so färbt sich die Flüssigkeit fast momentan tief blutroth und enthält nach zwei- bis dreistündigem Stehen in der Kälte eine beträchtliche Menge des Natriumsalzes einer neuen Substanz, welche folgendermassen gereinigt werden kann.

Die dunkelrothe Flüssigkeit wird von dem gebildeten Bromnatrium abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Entfernung des Natriumsulfat-Niederschlages durch Destillation im Wasserbad von dem Aether befreit. Die in dem Kolben zurückbleibende alkoholische Lösung setzt beim Abkühlen Krystalle ab, welche aus der neuen Substanz, gemischt mit unverändertem Tribromdinitrobenzol, bestehen, und die Mutterlauge liefert beim Verdampfen ein Oel, aus welchem sich beim Stehen eine weitere Menge der Krystalle abscheidet.

Das Tribromdinitrobenzol lässt sich durch Behandeln des Gemenges mit kalter Natronlauge entfernen; dieselbe löst die neue Substanz auf, und man kann sie nach dem Abfiltriren des ungelösten Tribromdinitrobenzols durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausfällen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen.

Die Ausbeute ist sehr wenig zufriedenstellend, da ein grosser Theil des Tribromdinitrobenzols nicht an der Reaction theilnimmt und ferner ein Theil der Substanz in dem Oel, welches beim Verdampfen der ersten Mutterlauge zurückbleibt, gelöst bleibt; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, günstigere Reactionsbedingungen aufzufinden. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

|  |            |
|--|------------|
| Ber. f. $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot Br \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ | Gefunden   |
| C 38.51  | 38.51 pCt. |
| H 3.21   | 3.24 »     |
| N 6.91   | 7.17 »     |
| Br 19.75   | 19.88 »    |

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass nur ein Bromatom im Tribromdinitrobenzol durch den Rest des Malonsäureesters:  $CH(CO_2C_2H_5)_2$  ersetzt, ein anderes durch Wasserstoff substituiert worden ist. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Arbeit ziehen wir es vor keine Erklärung für dieses merkwürdige Ergebniss zu suchen.

Bromdinitrophenylmalonsäureester,  
 $C_6H_2(NO_2)_2Br \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ .

Die Substanz bildet blassgelbe flache Nadeln oder kleine Blättchen, welche bei  $75^0$  schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und leicht in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel mit Ausnahme von Wasser, worin sie ganz unlöslich sind. Mit Natronhydrat bildet die Substanz ein rothes Salz, welches sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

|   | Berechnet | Gefunden  |
|---|-----------|-----------|
| für $C_6H_2(NO_2)_2Br \cdot C \cdot Na(CO_2C_2H_5)_2$ |           |           |
| Na  | 5.39      | 5.38 pCt. |

Wir sind augenblicklich mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt und haben schon gefunden, dass das Brom, welches in derselben enthalten ist, sich leicht durch andere Radicale ersetzen lässt. Wir können hinzufügen, dass Acetessigester in ähnlicher Weise auf Tribromdinitrobenzol einwirkt und dass das Product dieser Reaction sowohl als diejenigen Körper, welche man durch die Einwirkung anderer Reagentien auf Tribromdinitrobenzol erhält, in diesem Laboratorium untersucht werden.

Tribromtrinitrobenzol wird in derselben Weise von Natriummalonsäureester angegriffen, aber das Reactionsproduct scheint von dem der Dinitroverbindung in einigen wichtigen Eigenschaften abzuweichen.

Harvard University, Cambridge U. S. A., 10. Mai 1888.

**376. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.**

Zweite Mittheilung <sup>1)</sup>.

[Aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]  
 (Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung über Wismuthalkyle habe ich die Darstellung und Eigenschaften des Wismuthmethyls und Wismuthäthyls beschrieben. Von der erstgenannten Verbindung habe ich jetzt noch eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, da von nur wenigen anorganischen Wismuthverbindungen und von gar keiner organischen

<sup>1)</sup> Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1516) bilden einen Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Tübingen 1888.