

Mittheilungen.

124. C. Loring Jackson und W. D. Bancroft: Ueber Tetrabromdinitrobenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten verschiedener Reagentien gegen Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol ist in mehreren aus dem hiesigen Laboratorium stammenden Abhandlungen¹⁾ beschrieben worden, und da es von Interesse zu sein schien, auch eine Tetrabromverbindung in derselben Weise zu untersuchen, so haben wir das Studium des Tetrabromdinitrobenzols in Angriff genommen und beschreiben in der vorliegenden Abhandlung die ersten von uns erhaltenen Resultate, um in der Lage zu sein, unsere Arbeit über dieses Kapitel der organischen Chemie ohne jede Gefahr der Unterbrechung fortzusetzen.

Eine Reihe von vorläufigen Versuchen hat uns gezeigt, dass Tetrabromdinitrobenzol auf Reagentien nicht mit derselben Leichtigkeit einwirkt wie Tribromdinitrobenzol, welches wiederum weniger reactionsfähig ist als Tribromtrinitrobenzol. So giebt Natracetessigester, welcher mit den beiden Tribromverbindungen in der Kälte sofort eine tiefrothe Lösung bildet, mit dem Tetrabromdinitrobenzol die entsprechende rothe Verbindung erst nach langem Stehen in der Kälte und offenbar in viel geringerer Menge; jedoch scheint diese Substanz dieselben allgemeinen Eigenschaften wie die aus dem Tribromdinitrobenzol erhaltene Verbindung zu besitzen. Auf der andern Seite stehen die beiden Dinitroverbindungen dem Trinitrokörper bei weitem nach in der Leichtigkeit, mit welcher sie durch alkoholisches Ammoniak oder Anilin angegriffen werden; während nämlich die Trinitroverbindung auf diese Reagentien in der Kälte einwirkt, muss man die Dinitrokörper mit denselben auf 100° erhitzen, ehe eine merkliche Reaction eintritt.

Wir haben auch gefunden, dass das Tetrabromdinitrobenzol von einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat angegriffen wird, und dass beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumsulfocyanat in Aethylalkohol nur eine geringe Reaction stattfindet, dass dagegen bei Anwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel eine dunkelrothbraune

¹⁾ Proc. Amer. Acad. XXIII, 138; Amer. Chem. Journ. X, 283; Proc. Amer. Acad. XXIV, 1; diese Berichte XXI, 1706.

Substanz gebildet wird. In dieser Beziehung gleicht die Tetrabromverbindung genau dem Tribromdinitrobenzol.

Von den Producten dieser verschiedenen Reactionen haben wir bis jetzt nur eines gereinigt und analysirt, welches erhalten wurde bei der Einwirkung von Anilin auf dem Wasserbade und welches lebhaft roth gefärbte mikroskopische Prismen bildet, die bei 175—176° schmelzen. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gaben dieselben bei der Analyse die folgenden Resultate:

Ber. für $C_6Br(C_6H_5NH)_3(NO_2)_2$	Gefunden
N 13.46	13.81 pCt.
Br 15.38	15.15 »

Es geht hieraus hervor, dass nur drei von den Bromatomen eliminirt worden sind, und zwar sind es aller Wahrscheinlichkeit nach die drei, welche den beiden Nitrogruppen benachbart sind. Wir beabsichtigen Versuche anzustellen, um zu sehen, ob es möglich ist, auch das vierte Bromatom zu eliminiren, werden jedoch zu diesem Zwecke ein anderes Reagens an Stelle des Anilins anwenden, da beim Erhitzen der Mischung von Anilin und Tetrabromdinitrobenzol auf eine höhere Temperatur dieselbe die Neigung zeigt, eine stumpf purpurfarbene Masse von sehr wenig einladenden Eigenschaften zu bilden, welche ihre Entstehung ohne Zweifel einer Reaction verdankt, an welcher die Nitrogruppen theilgenommen haben.

Harvard-Universität Cambridge, U. S. A., d. 25. Jan. 1889.

125. K. Auwers: Zur Darstellung der Oxime.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich lassen sich die Ketone mit sehr ungleicher Leichtigkeit in die zugehörigen Oxime überführen: während manche sich bei gewöhnlicher Temperatur momentan mit Hydroxylamin verbinden, kann man die Oxime anderer Ketone nur gewinnen, indem man die letzteren Tage oder Wochen lang mit Hydroxylamin zusammenstehen lässt, oder Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, oder auch die Ketone mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf hohe Temperatur erhitzt. Auch lassen in diesen Fällen die Ausbeuten häufig sehr viel zu wünschen übrig.