

250. C. Loring Jackson: Ueber die Constitution  
von Bromdinitrophenylmalonsäureester.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben W. S. Robinson und ich gezeigt, dass die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol, vom Schmelzpunkt 192<sup>o</sup>, darin besteht, dass ein Bromatom durch den Malonsäureesterrest,  $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , ein zweites durch Wasserstoff ersetzt wird, sodass das Hauptproduct der Reaction der Bromdinitrophenylmalonsäureester bildet. Durch spätere noch nicht veröffentlichte Versuche haben wir gefunden, dass dieser Ester in eine Bromdinitrophenyllessigsäure vom Schmelzpunkt 177<sup>o</sup> quantitativ übergeführt werden kann. Aus dieser Säure lässt sich das Grete'sche Bromdinitrotoluol<sup>2)</sup>, vom Schmelzpunkt 103—104<sup>o</sup>, mit der grössten Leichtigkeit erhalten. Da die Bestimmung der Stelle, welche die Nitrogruppe und das Brom in dieser Substanz einnehmen, die Constitution unseres substituirten Malonsäureesters ohne Weiteres feststellen würde, so haben die HH. stud. W. B. Bentley und W. H. Warren das Studium dieses Gegenstandes auf meine Veranlassung unternommen, und zwar mit den folgenden Resultaten.

Das Grete'sche Bromdinitrotoluol wurde mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, wodurch es in ein bei 193<sup>o</sup> schmelzendes Dinitrotoluidin übergeführt wurde, welches also mit dem von Hepp<sup>3)</sup> durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf  $\gamma$ -Trinitrotoluol erhaltenen Körper identisch ist. Es ist bemerkenswerth, dass das Bromdinitrotoluol bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak zuerst eine tiefblaue Lösung liefert, welche nach und nach braun-gelb wird, also genau dasselbe Verhalten, welches Hepp unter denselben Bedingungen bei dem  $\gamma$ -Trinitrotoluol beobachtet hat.

Aus der bekannten Constitution des Grete'schen Brommononitrotoluols ( $\text{CH}_3$ , Br,  $\text{NO}_2$ , 1, 3, 6) ergibt sich, dass für das oben beschriebene Dinitrotoluidin nur zwei Formeln in Betracht kommen können, nämlich:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , 1, 3, 4, 6 oder 1, 3, 2, 6, da es höchst unwahrscheinlich ist, dass die zweite Nitrogruppe die Metastellung einnimmt, und es fällt deshalb die andere mögliche Formel 1, 3, 4, 5 aus. Vor kurzer Zeit berichtete Staedel<sup>4)</sup>, dass A. Kolb ein Dinitrotoluidin von der Constitution  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , 1, 3, 4, 6 erhalten hatte, ohne jedoch den Schmelzpunkt oder irgend eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2034; Amer. Chem. Journ. XI, 93.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 177, 258.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 368.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 215.

sonstige Eigenschaft desselben zu erwähnen; da nun die HH. Bentley und Warren ihr Dinitrotoluidin auf keine Weise mit diesem Staedel'schen Körper identificiren konnten, so waren sie genöthigt, die Constitution ihrer Substanz durch Eliminiren der Amidogruppe zu bestimmen. Das so erhaltene Dinitrotoluol schmolz bei  $71^{\circ}$ , besitzt also die Constitution  $\text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 2, 4$ . Hieraus geht hervor, dass dem Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt  $193^{\circ}$  die Constitution  $\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 3, 4, 6$  zukommt, und dass es mit dem von Staedel erwähnten Körper identisch sein muss.

Es ist damit bewiesen, dass der Bromdinitrophenylmalonsäureester die Constitution  $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 3, 4, 6$  besitzt, indem der Malonsäureesterrest ein zwischen dem Wasserstoff und einer Nitrogruppe des Tribromdinitrobenzols sich befindendes Bromatom ersetzt hat, während das Bromatom, welches durch Wasserstoff ersetzt wird, zwischen den beiden Nitrogruppen steht. Ferner ist es bemerkenswerth, dass das dritte Bromatom, welches dieselbe Stelle in dem Tribromdinitrobenzolkönl einnimmt wie dasjenige, welches durch den Malonsäureesterrest ersetzt wurde, bei der Reaction garnicht angegriffen wurde. Wir haben jedoch gefunden, dass dieses letzte Bromatom durch Anilin unter Bildung eines Anilidodinitrophenylmalonsäureesters leicht ersetzt werden kann, aber unsere Versuche, es durch den Malonsäureesterrest zu ersetzen, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Die HH. Bentley und Warren werden den ausführlichen Bericht ihrer Arbeit an anderem Orte veröffentlichen. An dieser Stelle möchte ich nur noch hinzufügen, dass sie ein neues bei  $143^{\circ}$  schmelzendes Bromtrinitrotoluol erhalten haben.

Harvard Universität, Cambridge, U.S.A., den 23. April 1889.

## 251. A. Rossolymo: Zur Kenntniss der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bekanntlich war V. Meyer bei seinen Untersuchungen über die Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome des Benzylcyanides, welche er in Gemeinschaft mit Janssen<sup>1)</sup> und Neure<sup>2)</sup> durchgeführt hatte, auf höchst eigenthümliche Verhältnisse gestossen. Es

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 125.

<sup>2)</sup> Ibid. 140.