

47. C. Loring Jackson und F. B. Gallivan: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Täuber.)

In einer Anzahl von Abhandlungen aus dem hiesigen Laboratorium ist der Ersatz der Bromatome und Nitrogruppen in substituirten Benzolabkömmlingen durch verschiedene Radicale beschrieben worden. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit haben wir die Erforschung des Verhaltens gewisser Abkömmlinge des unsymmetrischen Tribrombenzols vom Schmp. 44° unternommen und besonders das Tribromdinitrobenzol vom Schmp. 135° untersucht. Obgleich die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, so ist doch eine genügende Anzahl von Beobachtungen gemacht worden, um diese Mittheilung an die Gesellschaft zu rechtfertigen.

Constitution des Tribromdinitrobenzols vom Schmp. 135° .

Dieser Substanz ertheilt man gewöhnlich die der Reihenfolge Br, NO₂, Br, Br, H, NO₂ entsprechende Constitution, weil das unsymmetrische Tribrombenzol bei einer minder energischen Einwirkung der Salpetersäure die Mononitroverbindung von der Constitution Br, H, Br, Br, H, NO₂ vom Schmp. 93.5° und eine sehr geringe Menge der Isomeren: Br, NO₂, Br, Br, H, H liefert; ein strenger experimenteller Beweis für diese Constitution ist aber nicht geführt worden. Da wir einen solchen Beweis für nothwendig hielten, bevor wir uns zum Studium des Verhaltens dieses Körpers wandten, so unterwarfen wir ihn der Reduction mit Zinn und Salzsäure und erhielten ein Monobromphenylendiamin, welches bei 95° schmolz und beim Behandeln mit Brom in ein Tetrabromphenylendiamin vom Schmp. 214° überging. Diese beiden Substanzen wurden auch im hiesigen Laboratorium aus dem Dinitrotetrabrombenzol, Br, Br, NO₂, Br, NO₂, Br vom Schmp. 228° erhalten, und es folgt daraus, dass die zwei Nitrogruppen im Tribromdinitrobenzol vom Schmp. 135° sich in Metastellung zu einander befinden und dass die Verbindung also die ihr gewöhnlich zugeschriebene Constitution Br, NO₂, Br, Br, H, NO₂ besitzt.

Verhalten des Tribromdinitrobenzols vom Schmp. 135° .

Mit Natriumäthylat bildet der Körper ein Tribromdiäthoxybenzol, welches bei 158° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.55.
Gef. » » 59.67.

Daneben bilden sich offenbar zwei oder noch mehr andere Substanzen, welche noch nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht sind. Dieser Ersatz der zwei Nitrogruppen durch Aethoxyl-

radicale erinnert an das Verhalten des symmetrischen Tribromtrinitrobenzols, welches unter denselben Bedingungen Tribromnitroresorcin-diäthyläther lieferte. In diesen beiden Substanzen werden die drei Metastellungen durch negative Radicale eingenommen, in der einen durch drei Nitrogruppen, in der andern durch zwei Nitrogruppen und ein Bromatom. Es ist immerhin merkwürdig, dass im zweiten Fall das Bromatom nicht ersetzt wird, da man doch hätte erwarten sollen, dass dasselbe leichter in Reaction treten würde als die Nitrogruppen.

Beim Tribromtrinitrobenzol verlaufen zwei Reactionen gleichzeitig, die eine ist die schon erwähnte, welche zum Tribromdinitroresorcin-diäthyläther führt, bei der andern bildet sich durch Ersatz der drei Bromatome Trinitrophenyläther. Es ist wahrscheinlich, dass die andern aus diesem Tribromdinitrobenzol entstehenden, aber noch nicht hinreichend isolirten Producte ihre Entstehung einem ähnlichen secundären Process verdanken, da sich dabei Bromnatrium bildete; zur Feststellung dieser Thatsache ist jedoch noch weitere Arbeit erforderlich.

Dieses Tribromdinitrobenzol reagirt auf Anilin unter Bildung von Bromdinitrodianilidobenzol vom Schmp. 191—192°.

Analyse: Ber. Procente: Br 18.64.

Gef. » » 18.80.

Mit Natriummalonsäureester findet gleichfalls eine Reaction statt, aber in so beschränktem Umfange, dass wir bis jetzt nichts über das Product aussagen können.

Constitution des Tetrabrombenzols vom Schmp. 175°.

Diese Substanz wird allgemein als das symmetrische Tetrabrombenzol angesehen, jedoch ohne strengen experimentellen Beweis. Um diesen Beweis zu führen, reducirten wir Tribromnitrobenzol vom Schmp. 93.5°, welches die Constitution besitzt: Br, Br, H, Br, NO₂, H, mit Zinn und Salzsäure und erhielten auf diese Weise ein neues Tribromanilin vom Schmp. 80°.

Analyse: Ber. Procente: Br 72.73.

Gef. » » 72.79.

Diese Verbindung wurde durch die Diazoreaction in Tetrabrombenzol vom Schmp. 174—175° umgewandelt und damit bewiesen, dass seine Constitution thatsächlich die symmetrische ist: Br, Br, H, Br, Br, H.

Diese ganze Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgeführt und wir sind auch mit Versuchen zur Darstellung des dritten bis jetzt unbekanntem Tetrabrombenzols beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der Harvard University.

Cambridge, U. S. A., 16. Januar 1895.