

Mittheilungen.

590. C. Loring Jackson und M. H. Ittner:

Ueber Parabromdimetanitrotoluol und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 18. November.)

Im Verfolg des Studiums der Wirkung, welche Nitrogruppen auf die Leichtigkeit der Elimination des Broms aus dem Benzolring ausüben, wurde es für uns nothwendig, eine Substanz zu untersuchen, in welcher das Brom sich in Orthostellung zu zwei Nitrogruppen befindet ($\text{Br} : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 6$).

Man kennt bis jetzt kein Benzol- oder Toluolderivat, welches diese Bedingung erfüllt, und da das *p*-Bromdinitrotoluol sich leicht musste darstellen lassen, so haben wir unser Augenmerk zuerst auf diese Substanz gerichtet. Wir veröffentlichen diese Notiz über die bisher erhaltenen Resultate, um uns in den Stand zu setzen, unsere Arbeit ohne Unterbrechung fortzusetzen.

Der Körper wurde nach der Griess'schen Reaction aus dem Dimetanitroparatoluidin von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ gewonnen. Wir fanden, dass er bei 118° schmilzt und in schwach gelben Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{Br}(\text{NO}_2)_2$.

Procente: Br 30.66.

Gef. » » 30.76.

Das Brom wird in dieser Verbindung bei der Behandlung mit Anilin leicht ersetzt, es wird sogar in der Kälte ein Anilidodinitrotoluol gebildet, welches bei 169° schmilzt und in orangegelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2$.

Procente: N 15.38.

Gef. » » 15.16.

Bei dem Versuch, Natriummalonsäureester auf dieses Bromdinitrotoluol einwirken zu lassen, konnte keine zufriedenstellende Reaction erzielt werden, die Hauptmenge der ursprünglichen Substanz konnte unverändert wiedergewonnen werden, das einzige Reactionsproduct war eine geringe Menge einer zähen Substanz, welche nicht in einen zur Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnte. Auch ist es uns nicht gelungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen ein besseres Resultat zu erzielen.

Wir haben auch dieses Parabromdimetanitrotoluol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in die entsprechende Brom-

¹⁾ Ann. d. Chem. 158, 341.

dinitrobenzoësäure übergeführt und constatirten dabei eine grosse Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen oxydirende Agentien. Die erhaltene Parabromdinitrobenzoësäure schmilzt bei 181° und krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)_2COOH$.

Procente: Br 27.50.

Gef. » » 27.54.

In dieser Verbindung wird das Brom viel leichter ersetzt als in dem entsprechenden Toluolderivat. Beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak verwandelt sie sich sofort in Paramidodimetanitrobenzoësäure (Chrysanissäure). Anilin lieferte eine Paranilidodimetanitrobenzoësäure vom Schmp. 236° , welche in orangegelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH C_6H_5)(NO_2)_2COOH$.

Procente: N 13.87.

Gef. » » 13.67.

Natriummalonsäureester ergab ohne Schwierigkeit einen Dinitrocarboxyphenylmalonsäureester vom Schmp. 176° .

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2CH(COOC_2H_5)_2COOH$.

Procente: C 45.40, H 3.78, N 7.57.

Gef. » » 45.23, » 4.67, » 7.88.

Die Versuche mit dem substituirtcn Toluol zeigen, dass die zwei Nitrogruppen in Orthostellung zum Bromatom eine verhältnissmässig geringe lockernde Wirkung auf letzteres ausüben. Ob das nun von dem Einfluss der Methylgruppe herrührt, welche, wie Lobry de Bruyn¹⁾ beobachtet hat, in gewissen Fällen dem lockernden Effect der Nitrogruppen entgegenwirkt, oder ob die zwei Nitrogruppen in der Orthostellung zu einem Bromatom wirklich nur eine geringe Wirkung auf dasselbe ausüben, muss durch spätere Versuche festgestellt werden. Andererseits hat das Vorhandensein von drei stark negativen Radicalen in den Orthostellungen und in der Parastellung zum Brom in der Bromdinitrobenzoësäure eine energische Wirkung, wie man das auch erwarten konnte, und diese Beobachtung fügt der ziemlich geringen Anzahl von beobachteten Fällen, in denen eine Carboxylgruppe denselben Einfluss ausübt wie eine Nitrogruppe, einen neuen Fall hinzu.

Einige Versuche zur Erforschung der Einwirkung des Natriumäthylats auf diese Substanzen führten zu überraschenden Resultaten. Beim Zusatz einer starken Lösung von Natriumäthylat zum Parabromdimetanitrotoluol bildete sich eine grünlichschwarze Masse und diese gab beim Hinzufügen von absolutem Alkohol eine dunkle Lösung von intensiver, lebhaft blauer Farbe, ähnlich der des Anilinblaus,

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 93.

welche in wenigen Secunden vollkommen verblasste und eine Lösung des unveränderten Bromdinitrotoluols zurückliess. Das entsprechende Anilidodinitrotoluol gab eine dunkelgrüne Lösung, welche gleichfalls rasch verblasste. Die Bromdinitrobenzoësäure bildete eine hochpurpurfarbene Lösung von grosser Intensität, ihr Aethylester eine rosa Lösung, nicht unähnlich derjenigen des Eosins; die Anilidodinitrobenzoësäure gab ein bläuliches Purpurroth (Stiefmütterchenfarbe). Alle diese Färbungen waren beständiger als diejenigen aus den substituirten Toluolen, denn sie hielten sich ungefähr eine halbe Stunde. Wasser zerstörte die Farbe unter Bildung einer (oft neutral reagirenden) Lösung des Natriumsalzes der Säure. Verdünnte Schwefelsäure setzte aus den gefärbten alkoholischen Lösungen die entsprechende Säure in Freiheit. Bromnatrium wurde, wenn der gefärbte Körper erst kürzlich gebildet war, in diesen Lösungen nicht gefunden, bei langem Stehen wurde jedoch die gebromte Säure in Paroxydinitrobenzoësäure umgewandelt.

Diese gefärbten Substanzen sind offenbar nahe verwandt mit denjenigen, welche von Victor Meyer¹⁾ bei der Behandlung von symmetrischer Dinitrobenzoësäure mit Natriumhydrat beobachtet und dann unter seiner Leitung von Shukoff²⁾ studirt wurden, und sie stehen auch in Beziehung mit den Färbungen, welche Lobry de Bruyn³⁾ bei der Einwirkung eines Alkalis auf symmetrisches Trinitrobenzol erhielt. Um nicht in die Arbeitsgebiete der genannten Chemiker einzudringen, haben wir das Studium dieser interessanten Erscheinungen aufgegeben und veröffentlichen unsere Beobachtungen lediglich in der Hoffnung, es werde für die genannten Forscher von Nutzen sein, von der Existenz dieser gefärbten Verbindungen Kenntniss zu erhalten, von denen einige genügend beständig sind, um erträgliche Resultate bei der Analyse zu geben.

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, wollen wir noch bemerken, dass die Erklärung, welche Victor Meyer für die aus der symmetrischen Dinitrobenzoësäure entstehenden gefärbten Verbindungen giebt, obgleich sie für den genannten Fall allein grosse Wahrscheinlichkeit besitzt, auf unsere Verbindungen nicht angewandt werden kann. Der genannte Forscher nimmt an, die gefärbte Substanz bestände aus einem Salz, welches sich durch Ersatz des am Benzolring haftenden zwischen den beiden Nitrogruppen befindlichen Wasserstoffatoms durch Natrium bilde. In unseren Verbindungen ist diese Stellung zwischen den beiden Nitrogruppen durch ein Bromatom bzw. eine Anilidogruppe besetzt, und wir haben experimentell gezeigt, dass diese Substituenten bei der Bildung der gefärbten Verbindungen nicht

¹⁾ Diese Berichte 27, 3153.

²⁾ Diese Berichte 28, 1800.

³⁾ Rec. trav. chim. 14, 89.

ihren Platz verlassen. Da wir die Färbungen sowohl aus den gebromten als auch aus den Anilidverbindungen, aus den substituirten Toluolen sowie aus den Benzoësäuren und Benzoësäureestern erhielten, so erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die Reactionen von den Nitrogruppen herrühren und vielleicht in der Addition von Natriumäthylat an diese Gruppen bestehen. Wir erwarten mit Interesse die Entscheidung dieser Frage durch die Versuche, welche augenblicklich in dem Laboratorium von Victor Meyer fortgesetzt werden.

Harvard University, Cambridge U. S. Amerika, 14. August 1895.

591. C. Loring Jackson und J. I. Phinney: Notiz über den Trinitrophenylmalonsäureester.

(Eingegangen am 18. November.)

Bei der Wiederaufnahme des Studiums des Trinitrophenylmalonsäureesters (Pikrylmalonsäureesters) haben wir gefunden, dass derselbe in zwei Formen auftritt; die eine derselben ist die schon beschriebene, welche in langen, ziemlich dünnen, rechtwinkligen Platten krystallisirt und bei 58° ¹⁾ schmilzt, die zweite krystallisirt in hexagonalen Platten mit einem sehr stumpfen Winkel an einem Ende und einem spitzen Winkel diesem gegenüber oder in complexeren Krystallformen, welche sich von der beschriebenen ableiten, sie schmilzt bei 64° . Diese zweite Form kann aus der ersten durch Impfen einer Lösung der letzteren mit einer bei 64° schmelzenden Krystallplatte erhalten werden, doch ist es uns bisher nicht gelungen, die erste Form aus der zweiten zu erhalten oder diese erste Form vom Schmp. 58° durch die Einwirkung von Picrylchlorid auf Natriummalonsäureester, welche uns dieselbe bei unserer früheren Arbeit geliefert hatte, von Neuem zu gewinnen. Da möglicherweise einige Zeit vergehen wird, bevor wir die zur Herstellung der Modification vom Schmp. 58° nothwendigen Bedingungen auffinden können, was uns dann in den Stand setzen wird, diese Substanzen eingehender zu studiren, so haben wir es für das beste gehalten, die aufgefundenen Thatsachen schon jetzt kurz zu veröffentlichen.

Diese zwei Modificationen stehen ohne Zweifel in einem ähnlichen Verhältniss zu einander wie die verschiedenen Formen des Anilido-

¹⁾ Der Schmelzpunkt war in der früheren Abhandlung zu 59° angegeben worden; wir fanden nun in diesem Jahre, dass der Nullpunkt des von uns benutzten Thermometers sich verschoben hatte und dass der richtige Schmelzpunkt bei 58° liegt.