

*p*-Toluoldiazoamidobenzol reagirte dagegen unter gleichen Bedingungen nicht so einheitlich; das aus ätherischer Lösung auskrySTALLISIRENDE Salz war zwar grösstentheils benzolsulfinsaures Anilin. musste aber doch auch nicht zu vernachlässigende Mengen des Paratoluidinsalzes enthalten, da der aus den frei gemachten Basen erhaltene Acetylkörper nicht nur aus Acetanilid bestand, sondern sich ähnlich den ebenfalls unscharf schmelzenden und kaum trennbaren. zum Vergleiche herangezogenen Gemischen von viel Acetanilid mit etwas *p*-Acetotoluidid verhielt. Deshalb wurde die Spaltung hier nicht noch eingehender verfolgt.

Festgestellt dürfte aber damit Folgendes sein:

Diazoamidokörper von unsymmetrischer Strukturformel  $\text{XC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  reagiren gegenüber Benzolsulfinsäure, ähnlich wie gegenüber Phenylisocyanat, dann nahezu einheitlich, also nicht tautomer. wenn die beiden Gruppen erheblich elektrochemisch von einander abweichen; sie spalten sich alsdann gemäss derjenigen Strukturformel, in welcher das Wasserstoffatom der Diazoamidogruppe dem negativen der beiden Radicale benachbart ist. Für Brom- und Nitro-Diazoamidobenzol gilt also auch danach die Formel  $(\text{Br}, \text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . In dem Maasse aber, wie dieser elektrochemische Unterschied zwischen den beiden Gruppen geringer wird, wird auch die Einheitlichkeit der Reaction gestört; so wird Toluoldiazoamidobenzol.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in welchem der Rest  $\text{C}_6\text{H}_5$  zufolge der Bredig'schen Bestimmungen<sup>1)</sup> nur etwa dreimal negativer ist, als der Rest  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , zwar vorwiegend gemäss der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , untergeordnet aber doch auch gemäss der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  gespalten.

Hrn. Dr. M. Schmiedel stattet ich für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen meinen besten Dank ab.

## 122. Roland Scholl und M. Brenneisen: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

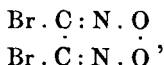
Kekulé hat im Jahre 1858 durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CNBrO}$  erhalten<sup>2)</sup>, die er für ein Substitutionsproduct des Knallquecksilbers hielt und demnach als Dibromnitroacetonitril,  $\text{CBr}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CN}$ , ansprach.

Die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril, ist längst widerlegt; auch für das Bromirungsproduct konnte daher an der Dibrom-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 322.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 105, 281.

nitroacetonitrilformel nicht länger festgehalten werden. Von verschiedenen Voraussetzungen ausgehend, haben Holleman<sup>1)</sup> und Scholl<sup>2)</sup> dafür dieselbe Formel eines Dibromglyoximhyperoxyds:



abgeleitet<sup>3)</sup>.

Die Formeln sowohl für Nitroacetonitril als auch für Dibromnitroacetonitril sind also gewissermaassen wieder vacant geworden. Versuche zur Synthese der erstgenannten Verbindung, die vor Kurzem von dem Einen von uns<sup>4)</sup> veröffentlicht worden sind, haben zwar nicht zum Nitroacetonitril selbst, aber zu einer daraus durch Wasserabspaltung entstandenen, als Cyanmethazonsäure bezeichneten Verbindung von der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{N}_4 \text{O}_3$  geführt. Die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin, worüber im Folgenden berichtet werden soll, haben wir in der Absicht unternommen, das Dibromnitroacetonitril zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1403.

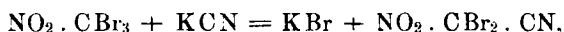
<sup>2)</sup> Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., I, 1462; R. Scholl, Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogen. Knallsäure und ihrer Derivate, bei J. F. Lehmann, München und Leipzig 1893.

<sup>3)</sup> An dieser Stelle mögen einige schon vor Jahren am Dibromglyoximhyperoxyd gemachte Beobachtungen Platz finden. Dibromglyoximhyperoxyd wird durch metallisches Natrium nicht in Fulminat zurückverwandelt. In Wasser suspendirt geht es bei Zusatz von Natriumamalgam sehr bald in Lösung. Diese Lösung, welche nach Aminbasen riecht, enthält kein Fulminat, auch keine durch Aether fassbaren Producte. Das Hyperoxyd reagirt ferner leicht mit Schwefelammonium unter Erwärmung und Schwefelabscheidung und mit Cyankaliumlösung. In rauchender Salpetersäure löst es sich dagegen unverändert auf, lässt sich sogar mit einem Gemisch gleicher Raumtheile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung bis gegen 100° erwärmen. Auch Knallquecksilber wird auffallender Weise aus seiner Lösung in rauchender Salpetersäure durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Erwärmen nur langsam auf Dibromglyoximhyperoxyd ein und erst nach mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° tritt vollständige Lösung ein. Diese enthält, neben grossen Mengen von Bromwasserstoff und neben wenig Ammoniak, viel Hydroxylamin, das beim Durchschütteln der Lösung mit Aether als Chlorhydrat ausfällt und durch Ueberführung von Isonitrosoaceton in Methylglyoxim vom Schmp. 153° identificirt worden ist. Die ätherischen Auszüge enthalten Oxalsäure und zwar in einer Menge, die 55.43 pCt. des Gesamtkohlenstoffes im Dibromglyoximhyperoxyd entspricht. Scholl.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2415.

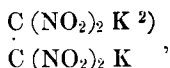
gewinnen, indem wir hofften, die Einwirkung nach der ersten Reactionsphase,



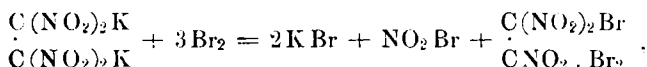
aufhalten zu können<sup>1)</sup>. Die Untersuchung hat aber einen ganz anderen als den erwarteten Verlauf genommen.

Unsere Aufmerksamkeit wurde sofort von dem ursprünglichen Ziele abgelenkt durch ein eigenthümliches Reactionsproduct, das, wie sich bald herausstellte, in gar keiner Beziehung zum Dibromnitroacetonitril stand. Ob das letztere oder ein Abkömmling davon bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin überhaupt entsteht, — zur Beantwortung dieser Frage haben wir noch keine weiteren Versuche angestellt.

Das erwähnte Reactionsproduct ist ein gelbes explosives Kaliumsalz, welches auf Grund der ersten Analysen anfänglich für Dinitromethankalium,  $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K}$ , gehalten wurde. Nachdem aber ein directer Vergleich mit diesem Körper seine Verschiedenheit davon dargethan hatte, zeigten weitere sorgfältige Bestimmungen, dass es keinen Wasserstoff enthalte — Dinitromethankalium verlangt 0.69 pCt. —, dass es vielmehr die Zusammensetzung  $\text{C N}_2 \text{O}_4 \text{K}$  habe und als das Kaliumsalz des noch unbekanntes symmetrischen Tetranitroäthans.



aufgefasst werden müsse<sup>2)</sup>. Bei der Einwirkung von Brom geht es nämlich in Tribromtrinitroäthan über,



dessen Constitution durch die folgenden Reactionen bestimmt worden ist.

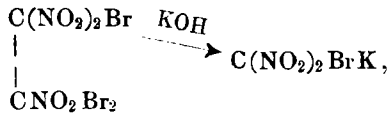
1. Durch concentrirte Kalilauge wird das Tribromtrinitroäthan gespalten in ein dem Brompikrin ähnlich riechendes Oel und

<sup>1)</sup> Basset hat 1866 die Einwirkung von Cyankalium auf Chlorpikrin untersucht und will dabei einen Körper von der Formel  $\text{CNO}_2\text{Cl}(\text{CN})_2$ , also ein Chlornitromalonitril erhalten haben. (Zeitschrift für Chemie 1866, 590.) Seine Angaben erscheinen aber experimentell etwas mangelhaft gestützt und sind jedenfalls mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen.

<sup>2)</sup> Die Fussnote 2 in diesen Berichten 29, 2416 ist dementsprechend zu berichtigen.

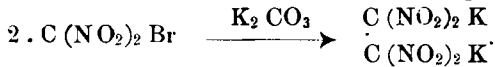
<sup>3)</sup> Durch diese der Einfachheit halber von uns benutzte Formel soll keine Ansicht über den Bau der Nitrogruppen und die Stellung der Kaliumatome ausgedrückt werden.

Monobromdinitromethankalium. Dieses entstammt offenbar der einen Hälfte der Tribromtrinitroäthanmolekel,

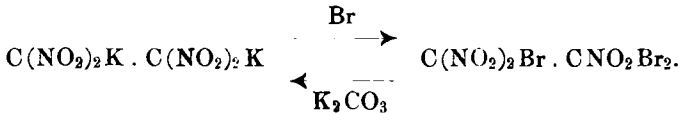


während die andere Hälfte in das nach Brompikrin riechende Oel übergeht.

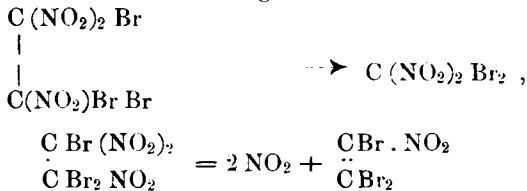
2. Kaliumcarbonat spaltet zunächst in derselben Weise wie Kalilauge, es wirkt aber dann in anderer Richtung weiter und zwar so, dass sich der zunächst abgespaltene Rest —  $\text{C(NO}_2)_2\text{Br}$  unter Austritt von Brom mit sich selbst verbindet und wieder in symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan übergeht.



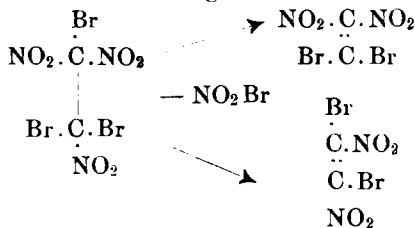
Es ist also auf diesem Wege gelungen, eine zweite Synthese des symmetrischen Tetranitrodikaliumäthans auszuführen, sodass die genetischen Beziehungen zwischen diesem und Tribromtrinitroäthan durch einen Kreisprozess ausgedrückt werden.



3. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck zersetzt sich das Tribromtrinitroäthan in Brom, Stickstoffdioxyd, Dibromdinitromethan, das bisher unbekannte Tribromnitroäthylen und einen Körper vom Schmp.  $45^\circ$ , dessen Formel nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Dibromdinitromethan und Tribromnitroäthylen kann man sich in folgender Weise entstanden denken:

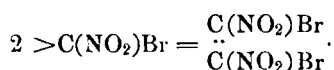


Die Verbindung vom Schmp.  $45^\circ$  ist vielleicht Dibromdinitroäthylen, das sich aus Tribromtrinitroäthan durch Abspaltung von Nitrylbromid auf zweierlei Weise gebildet haben könnte:



Im ersten Falle würde sich ein asymmetrisch, im zweiten ein symmetrisch constituirtes Dibromdinitroäthylen ergeben. Da beide aus der begünstigten Configuration des Tribromtrinitroäthans entstehen könnten, liess sich vorderhand keine Entscheidung zwischen beiden Formeln treffen.

Aber es scheint uns gar nicht wahrscheinlich, dass das Dibromdinitroäthylen auf diesem Wege entstanden sein würde. Sollte es sich nicht eher durch Aneinanderlagerung je zweier, beim Zerfall des Tribromtrinitroäthans in Dibromdinitromethan übrig bleibender Reste  $>C(NO_2)Br$  gebildet haben?

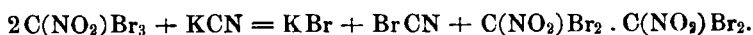


Diese Annahme erscheint uns glaubwürdiger als die erste, da — abgesehen von Brom und Stickstoffdioxyd — ausser den drei oben genannten Verbindungen keine Zersetzungsproducte aufgefunden wurden und der Bromnitromethylenrest doch nicht verschwunden sein kann. Wir glauben uns daher für die symmetrische Formel des Dibromdinitroäthylens entscheiden zu sollen.

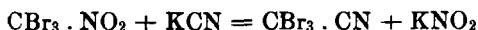
Durch diese Reactionen kann man die Constitution des Tribromtrinitroäthans und damit auch jene des symmetrischen Tetranitrodikaliumäthans für bewiesen ansehen. Die nächste Frage ist die nach dem Verlaufe der merkwürdigen Reaction zwischen Cyankalium und Brompikrin, als deren Product das Tetranitroäthankalium auftritt. Da es nur in geringer Ausbente entsteht, lag die Vermuthung nahe, dass es garnicht dem Brompikrin, sondern einer Verbindung entstamme, die diesem von der Bromkalkdestillation der Pikrinsäure her beigemischt sei.

Es ist uns auch wirklich gelungen, in dem Rohproduct der Destillation einen Begleiter des Brompikrins aufzufinden und durch Kalilauge davon zu trennen, einen Begleiter, der, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden soll, wahrscheinlich Dibromdinitromethan ist. Aber auch das von diesem Begleiter befreite reine Brompikrin liefert in derselben Ausbente wie das Rohproduct mit Cyankalium symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan. Dieses entsteht also zweifellos aus dem Brompikrin selbst.

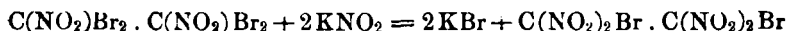
Ueber den Verlauf der Reaction kann man sich folgende Vorstellung machen. Zuerst entzieht das Cyankalium einem Theil der Brompikrinmolekeln je ein Atom Brom unter Bildung von Bromkalium und Bromcyan. Je zwei so gebildeter Brompikrinreste treten sofort zu Tetrabromdinitroäthan zusammen.



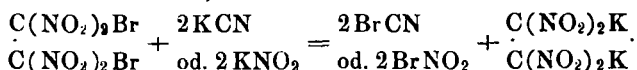
Durch eine Nebenreaction entsteht aus Cyankalium und Brompikrin Kaliumnitrit.



Dieses wirkt nun in derselben Weise, wie es aus Bromnitroäthan Dinitroäthan bildet<sup>1)</sup>, auf das Tetrabromdinitroäthan ein:



und führt es in Dibromtetranitroäthan über, welches schliesslich durch Cyankalium oder durch Kaliumnitrit in symmetrisches Tetranitroäthanalium verwandelt wird<sup>2)</sup>.



### Experimentelles.

Symmetrisches Tetranitroäthanalium,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$ .

Das Brompikrin wurde nach der Vorschrift von Bolas und Groves<sup>3)</sup> durch Destillation von Pikrinsäure mit Bromkalklösung bereitet. Dabei empfiehlt es sich, zur Erzielung guter Ausbeuten den Kalk nach dem Löschen und vor dem Zusatz des Broms fein zu zerreiben. Diese Vorsicht ist vielleicht nur bei einem unreinen Kalke nöthig, wie er uns bisweilen in die Hände kam, sie dürfte sich aber, da nur mit geringem Zeitaufwande verbunden, immer empfehlen.

Lässt man zu 10 Tropfen Brompikrin tropfenweise unter beständigem Schütteln bei 0° etwa 1 ccm concentrirte wässrige Cyankaliumlösung fliessen, dann bilden sich an den Wandungen des Röhrchens und in der sich roth färbenden Flüssigkeit lange Krystallnadeln, die nach Bromcyan riechen. Daneben scheidet sich eine gelbe schmierige Substanz aus, die bei schwachem Erwärmen zugleich mit den Krystallen wieder verschwindet. Sie wurde wegen ihrer wenig einladenden Eigenschaften nicht untersucht, die flüchtigen Krystalle wurden als Bromcyan erkannt. In der wässrigen Mutterlauge bleibt ein gelbes explosives Salz, das nur schwer daraus zu gewinnen sein dürfte, nämlich das symmetrische Tetranitrodikaliumäthan. Man gewinnt es aber leicht beim Arbeiten mit alkoholischen Lösungen nach folgendem Verfahren.

47.5 g reines Cyankalium werden in 178 g Wasser gelöst und allmählich zu einer fortwährend in Bewegung gehaltenen und mit

<sup>1)</sup> Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 1.

<sup>2)</sup> Man vergleiche damit die Bildung von Dinitroäthanalium aus Bromdinitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ , und alkoholischem Kali, Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 15.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 155, 253.

Leitungswasser gekühlten Lösung von 50 g Brompikrin in 1 L Aethylalkohol gefügt. Die alkoholische Lösung färbt sich dunkelroth und scheidet bald ein gelbes Krystallpulver aus. Man lässt das Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, filtrirt dann und wäscht den Salzurückstand mit Alkohol und Aether aus. In dem alkoholischen Filtrate tritt bei Wasserzusatz keine Fällung ein. Zum Umkrystallisiren des rohen Salzes werden je 8 g mit 60 g Methylalkohol zum Sieden erhitzt, und Wasser bis gerade zur Lösung des Salzes hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet es sich dann in glänzenden, gelben, prismatischen Krystallen ab, die violetten Oberflächenschimmer zeigen. Dieser Dichroismus ist bald mehr bald weniger ausgebildet, bisweilen auch gar nicht wahrnehmbar.

Das Salz explodirt bei 270–275° oder beim Schlage mit dem Hammer, es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. Es enthält kein Krystallwasser.

CN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HK.	Ber. C 8.33,	H 0.69,	N 19.44, K 27.08.
C <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> K <sub>2</sub> .	Ber. » 8.39,	» —	» 19.58, » 27.27.
	Gef. » 8.1,	8.9, » 0.6, 0.3,	» 19.2, » 27.14.

Obgleich die gefundenen Werthe besser auf die wasserstofffreie Formel C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub> stimmten, als auf die Formel CN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>HK des Dinitromethankaliums, so glaubten wir doch anfänglich, verleitet durch gewisse äussere Aehnlichkeiten, dieses Salz in Händen zu haben. Ein genauer Vergleich mit Dinitromethankalium, das wir nach der Vorschrift von Duden<sup>1)</sup> aus Dibromdinitromethan durch Reduction mit Natriumarsenit darstellten, hat aber bewiesen, dass beide Salze von einander verschieden sind.

Das Dinitromethankalium nämlich zeigt keinen Dichroismus, ist hellgelb, löslich in Eisessig und verpufft bei 205°. Das neue Kaliumsalz dagegen ist dichroitisch, dunkelgelb, unlöslich in Eisessig und verpufft erst bei 270–275°. Säuert man eine wässrige Lösung von Dinitromethankalium mit Schwefelsäure an und schüttelt nun mit Aether aus, so bleibt der Aether farblos und giebt mit Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag, der unter Gasentwicklung bei 101° schmilzt. Mit dem neuen Kaliumsalze erhält man bei gleicher Behandlung eine rothe ätherische Lösung, die mit Phenylhydrazin einen weissen Niederschlag giebt, der bei etwa 150° schmilzt. Das Dinitromethankalium giebt in wässriger Lösung mit Phenyldiazoniumchlorid einen aus orangeröthen Nadelchen bestehenden Niederschlag, während das neue Kaliumsalz unter denselben Umständen keine Fällung liefert.

Unser Salz ist also verschieden vom Dinitromethankalium, es enthält keinen Wasserstoff, hat vielmehr die Formel C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub>, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 26, 3003.

ist, wie aus seinen Reactionen hervorgeht, symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan,  $C(NO_2)_2K \cdot C(NO_2)_2K$ .

Wird eine kalt gesättigte wässrige Lösung dieses Salzes bei  $0^\circ$  mit eiskalter, etwa 30-procentiger Schwefelsäure versetzt und gleichzeitig mit eiskaltem Aether durchgeschüttelt, so nimmt dieser eine saure Verbindung auf, die man nach dem Trocknen und Eindunsten der Lösung als eigenthümlich riechendes Oel erhält. Dieses giebt aber mit Kalilauge keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag, kann also kein symmetrisches Tetranitroäthan sein. Weitere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht angestellt worden.

Silbersalz,  $C(NO_2)_2Ag \cdot C(NO_2)_2Ag$ .

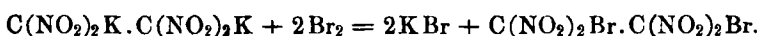
Fügt man zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von 1.5 g Kaliumsalz eine concentrirte wässrige Lösung von 1.7 g Silbernitrat, so scheidet sich nach einiger Zeit das Silbersalz in Form eines gelbrothen krystallinischen Niederschlages aus.

$C_2N_4O_8Ag_2$ . Ber. Ag 50.5. Gef. Ag 50.9.

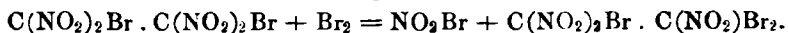
Erwärmt man das Kaliumsalz mit Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz sofort, aber unter gleichzeitiger starker Gasentwicklung, wahrscheinlich von Stickoxyd, und neben metallischem Silber ab und wird bei weiterem Erhitzen unter Silberabscheidung vollständig zersetzt.

Tribromtrinitroäthan,  $C(NO_2)_2Br \cdot C(NO_2)_2Br_2$ .

Das nächste Product der Einwirkung von Brom auf symmetrisches Tetranitroäthankalium wäre das noch unbekanntes symmetrische Dibromtetranitroäthan:



Wahrscheinlich entsteht es auch als ein stechend riechendes Oel, aber selbst bei Anwendung berechneter Mengen Brom in sehr geringer Menge, weil es leicht durch weitere Bromirung in das feste krystallinische Tribromtrinitroäthan übergeht:



Aus dem Gemisch dieser beiden Körper kann der ölige Bestandtheil nicht in reiner Form abgeschieden werden. Sehr leicht lässt sich dagegen reines Tribromtrinitroäthan gewinnen, am besten auf folgendem Wege:

9 g fein gepulvertes Kaliumsalz werden allmählich in eine Mischung von 50 g Wasser mit 30.6 g Brom eingetragen, die durch Eis gekühlt und fortwährend in Bewegung gehalten wird. Nach 24-stündigem Stehen des Reactionsgemisches in Eiswasser ist das Kaliumsalz verschwunden, und an seine Stelle getreten ein gelblicher, scheinbar amorpher Niederschlag, das Tribromtrinitroäthan. Auf dem



Filter gesammelt und mit eiskaltem Wasser gewaschen ist es beinahe rein, die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus trockenem Aether wiederholt mit tiefsiedendem Ligoïn ausgefällt, stellt es ein weisses Krystallpulver dar.

$C_2N_3O_6Br_3$ . Ber. C 5.97, H — N 10.45, Br 59.7.  
Gef. » 5.6, 5.9, » 0.5, 0.26, » 10.3, » 58.9, 58.8.

Das Tribromtrinitroäthan giebt bei langsamem Erhitzen schon bei  $100^{\circ}$  Brom ab und schmilzt unter Zersetzung bei  $124-125^{\circ}$ , sintert aber schon bei  $120^{\circ}$ . Durch rasches Erhitzen kann man seinen Schmelzpunkt bis auf  $140^{\circ}$  und wahrscheinlich noch höher hinauf-treiben. Es ist schwer oder nicht löslich in Wasser, Ligoïn, Eis-essig und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aether und besonders in Aceton. In der Hitze wird es in den meisten Lösungsmitteln zersetzt. Kocht man es mit Wasser, so entweicht ein flüchtiges Oel und im Kühler setzen sich Krystallnadeln von Bromcyan ab. Dagegen scheint es gegen rauchende Salpetersäure, selbst siedende, beständig zu sein. Aetzende und kohlen-saure Alkalien, sowie Ammoniak wirken heftig darauf ein und führen es in gelbe, krystallinische, zum Theil explosive Salze über, die weiter unten beschrieben werden sollen.

Da die Reinigung des Tribromtrinitroäthans mit grossen Verlusten verbunden ist, wurde für die folgenden Reactionen das so gut wie reine Rohproduct benutzt.

#### Zersetzung des Tribromtrinitroäthans durch Hitze.

50 g lufttrockne Substanz wurden in einem Vacuum-Fractionir-apparat bei 50 mm Druck allmählich im Oelbade erwärmt. Bald über  $100^{\circ}$  begann die Zersetzung unter Entwicklung grosser Mengen rother Dämpfe, und es sammelten sich in der Vorlage etwa 25 g eines dunkelbraunen schweren Oeles. Dieses wurde bei 18 mm Druck destillirt und in drei Fractionen von  $75-95^{\circ}$ ,  $95-100^{\circ}$  und  $100-116^{\circ}$  aufgefangen. Die mittlere trat der Menge nach stark hinter den etwa gleich grossen Grenzfractionen zurück. Sie erstarrte in einer Kältemischung, schmolz aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder bis auf einen kleinen Rückstand vom Schmp.  $45^{\circ}$ , der von dem Oel getrennt wurde.

Durch weiteres zweimaliges Durchfractioniren im luftverdünnten Ranne wurden schliesslich zwei Hauptfractionen erhalten. Die erste mit dem Sdp.  $78-80^{\circ}$  (bei 19 mm, Temperatur des Bades  $95^{\circ}$ ) erwies sich als Dibromdinitromethan. Die zweite siedete zum grössten Theil von  $108-110^{\circ}$  (bei 19 mm, Temperatur des Bades  $123-124^{\circ}$ ) und schmolz unscharf zwischen  $10^{\circ}$  und  $18^{\circ}$ . Sie war also noch nicht rein, auch gingen von  $110-116^{\circ}$  nicht unerhebliche Antheile derselben Substanz über, die zwischen  $6^{\circ}$  und  $12^{\circ}$  schmolzen. Zu nochmaligem

Fractioniren waren aber die Mengen zu klein. Die Verbindung wurde als das noch unbekannte Tribromnitroäthylen erkannt. Die braunen Destillationsrückstände erstarrten nach einiger Zeit zu denselben Krystallen vom Schmp.  $45^{\circ}$ , die durch Abkühlen der ersten Mittelfraction erhalten worden waren und wurden durch Abpressen auf Thon und Waschen mit Ligroin von anhaftendem Oel befreit. Sie sind mit Vorbehalt als sym. Dibromdinitroäthylen angesprochen worden.

1. Dibromdinitromethan,  $C(NO_2)_2Br_2$ , Sdp.  $78-80^{\circ}$  bei 19 mm.

Diese erste Fraction, ein schweres gelbliches Oel, erstarrt unter  $0^{\circ}$  und schmilzt bei  $4-5^{\circ}$ .

$CN_2O_4Br_2$ . Ber. C 4.5, H — N 10.6, Br 60.6.  
Gef. » 4.5, » 0.2, » 10.3, » 60.2.

Losanitsch beschreibt<sup>1)</sup> das Dibromdinitromethan als schwach grünlich-gelbes, einige Grade über  $0^{\circ}$  krystallinisch erstarrendes Oel, das oberhalb  $50^{\circ}$  Brom entwickeln soll. Da unser Dibromdinitromethan ohne Brom abzugeben unter einem Druck von 19 mm bei  $78-80^{\circ}$  unzersetzt übergang, haben wir zum Vergleiche Dibromdinitromethan nach der Vorschrift von Losanitsch aus sym. Tribromanilin und concentrirter Salpetersäure dargestellt und gefunden, dass auch dieses unzersetzt zwischen  $75-76^{\circ}$  bei 14 mm siedet und dass sein Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem unseres Präparates bei  $4-5^{\circ}$  liegt.

Auch in ihrem chemischen Verhalten haben sich beide Verbindungen als identisch erwiesen. Das Oel aus Tribromtrinitroäthan liess sich nämlich sowohl durch Kaliumarsenit in das leicht identificirbare Dinitromethankalium<sup>2)</sup>, als auch durch alkoholisches Kali in Kaliummonobromdinitromethan<sup>3)</sup> verwandeln. Das in letzterem Falle erhaltene Salz wurde aus heissem verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und analysirt.

$CN_2O_4BrK$ . Ber. K 17.4. Gef. K 17.1.

Es explodirte bei  $158^{\circ}$ , während Losanitsch für Monobromdinitromethankalium  $147-150^{\circ}$  angiebt. Unser Präparat war vielleicht etwas reiner als das von Losanitsch. Uebrigens sind solche Unterschiede bei explosiven Körpern bedeutungslos, da sich die Zersetzungspunkte mit der Art des Erhitzens verändern.

2. Tribromnitroäthylen,  $C(NO_2)Br : CBr_3$ ,

Sdp.  $108-110^{\circ}$  bei 19 mm.

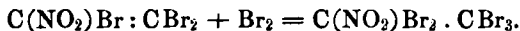
Auch dieser zweite bei der Destillation des Tribromtrinitroäthans im luftverdünnten Raume erhaltene Körper ist ein gelbliches, schweres, stechend riechendes Oel.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 472.    <sup>2)</sup> Duden, diese Berichte 26, 3003.

<sup>3)</sup> Villiers, Bull. soc. chim. 37, 452; Losanitsch, diese Berichte 16, 51.

$C_2NO_2Br_3$ . Ber. C 7.7, H — N 4.5, Br 77.4.  
Gef. » 7.6, » 0.3, » 5.1, 4.4, » 77.2.

Dass man es hier mit einer ungesättigten Verbindung zu thun hat, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Brom. Wird sie mit etwas mehr als der molekularen Menge Brom im Einschmelzrohr 6 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, so ist das Brom, ohne gleichzeitige Bildung von Bromwasserstoff, fast völlig verschwunden, und das Oel hat sich in eine weisse Krystallmasse verwandelt. Bisweilen tritt die Krystallisation auch erst bei längerem Stehen des Reactionsproductes an der Luft ein. Es liegt vermuthlich das bisher unbekannte Pentabromnitroäthan vor, entstanden nach der Gleichung:



Die Verbindung schmilzt bei  $147^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, und wird am besten aus heissem Ligroin oder Chloroform umkrystallisirt.

Ein Seitenstück des Tribromnitroäthylens ist das von Hoch<sup>1)</sup> aus Tetrachloräthylen und Salpeterschwefelsäure dargestellte Trichlornitroäthylen,  $C(NO_2)Cl : CCl_2$ . Es hat gleichfalls einen scharfen Geruch, erstarrt bei etwa  $-25^\circ$  und giebt beim Erhitzen mit Brom auf  $140-150^\circ$  Trichlornitroäthylenbromid,  $C(NO_2)ClBr \cdot CCl_2Br$ .

### 3. Festes Destillationsproduct vom Schmp. $45^\circ$ .

Sym. Dibromdinitroäthylen,  $C(NO_2)Br : C(NO_2)Br$  (?).

Dieser Körper hat einen süsslich stechenden Geruch, ist so gut wie unlöslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus einer concentrirten Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet er sich, wenn man Ligroin zusetzt, nach einiger Zeit in grossen Krystallen aus, beim Erkalten seiner Ligroinlösung in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $45^\circ$ . Die Menge reichte nur zu einer Elementaranalyse aus.

Gef. C 10.1, N 10.7, Br 60.0.

Diese Zahlen stimmen mit keiner annehmbaren Formel gut überein, und es können deshalb nur Vermuthungen über die Zusammensetzung und Constitution der Verbindung geäussert werden. Am nächsten kommen die gefundenen Werthe der Formel  $C_2N_2O_4Br_2$  eines Dibromdinitroäthylens.

$C_2N_2O_4Br_2$ . Ber. C 8.7, N 10.2, Br 58.0.

Für den Fall, dass der Körper wirklich diese Zusammensetzung haben sollte, würde man sich wohl aus den eingangs angeführten Gründen für die symmetrische Formel  $C(NO_2)Br : C(NO_2)Br$  entscheiden.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 95.

### Einwirkung von Kalilauge auf Tribromtrinitroäthan.

1 g Tribromtrinitroäthan wurde bei 0° in 5 g einer in Bewegung gehaltenen 25-procentigen Kalilauge langsam eingetragen. Neben einem scharf riechenden Oele, das nur schwer und in geringer Menge gefasst werden konnte und deshalb nicht untersucht worden ist, bildete sich ein gelbes krystallinisches Kaliumsalz, dessen Abscheidung durch  $\frac{1}{4}$ -stündiges Stehen des Reactionsgemisches bei 0° vollendet wurde. Das Krystallpulver wurde auf dem Filter gesammelt, bis zur Geruchlosigkeit mit Methylalkohol gewaschen und aus heissem verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt. Wir erhielten auf diese Weise glänzende Prismen von Monobromdinitromethankalium, die bei 155° explodirten.

$CN_2O_4BrK$ . Ber. C 5.3, H — N 12.5, Br 35.8, K 17.4.

Gef. » 5.9, » 0.5, » 12.9, » 34.6, » 18.0.

Die Analysenzahlen zeigen keine besonders gute Uebereinstimmung mit der Theorie, weil Monobromdinitromethankalium sehr unbeständig ist und sich schon beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

Um jeden Zweifel über die Natur des Salzes auszuschliessen, wurde es nach der von Duden<sup>1)</sup> für Monobromdinitromethankalium angegebenen Vorschrift durch Reduction mit arsenignsaurer Kali in Dinitromethankalium verwandelt, das leicht gereinigt werden konnte. Es explodirte bei 205° und zeigte den der Theorie entsprechenden Kaliumgehalt.

$CN_2O_4HK$ . Ber. K 27.0. Gef. K 26.9.

### Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Tribromtrinitroäthan.

In 15 ccm einer fortwährend in Bewegung gehaltenen ganz concentrirten wässrigen Pottaschelösung wurden 5 g feingepulvertes Tribromtrinitroäthan allmählich unter Kühlung eingetragen und das Reactionsgemisch hierauf noch während einer Stunde häufig durchgeschüttelt. Neben einem wie Brompikrin riechenden Oele hatte sich ein gelbes Krystallpulver abgeschieden, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol in gelben, glänzenden, bisweilen dichroitischen Prismen erhalten wurde, die bei 267° explodirten. Aus der Analyse und den Eigenschaften ergab sich, dass sym. Tetranitroäthankalium vorlag.

$C_2N_4O_8K_2$ . Ber. K 27.2. Gef. K 27.1, 27.3.

Durch Bromwasser liess es sich, genau wie oben für dasselbe Salz angegeben, quantitativ in Tribromtrinitroäthan verwandeln.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> l. c. diese Berichte 26, 3004.