

230. A. Pinner: Ueber Verbindungen von Bromal mit
Formaldehyd.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich berichtet¹⁾, dass durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd durch Vereinigung von $2\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$ mit einem oder mit zwei Mol. CH_2O sehr beständige, acetalartige Verbindungen unter Ringschliessung entstehen, von der Constitution $\text{CCl}_3\cdot\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \\ \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}\cdot\text{CCl}_3$, Hexachlordimethyltetroxan genannt, und $\text{CCl}_3\cdot\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}\cdot\text{CCl}_3$ (Hexachlordimethyltrioxin). Ich habe damals verschiedene andere Aldehyde, unter anderen auch Butyrchloral, welches unverändert bleibt, in den Kreis der Untersuchung gezogen, aber lediglich beim Bromal positive Ergebnisse erhalten, die ich in Folgendem mittheilen möchte. Vorausschicken möchte ich, dass die a. a. O. (S. 1936) erwähnte harzige Substanz, welche ich vermuthungsweise als Dichloralmethylen-glykolat, $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_4$, angenommen habe, sich lediglich als unreines Tetroxanproduct erwiesen hat und dieses sogenannte Glykolat nicht existirt. Ferner ist hervorzuheben, dass die Darstellung von Trichloracetalen aus Chloral mit einwerthigen Alkoholen (verwendet wurden Methyl-, Aethyl- und Propyl-Alkohol) nur äusserst schwer gelingt, und zwar in sehr schlechter Ausbeute mit Hilfe concentrirter Schwefelsäure als Condensierungsmittel²⁾, und dass diese Acetale mit Kalilauge in der Kälte nicht reagiren.

Auch das Bromal liefert nur in schlechter Ausbeute die den Chloralverbindungen entsprechenden beiden Substanzen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_3$.

Wird Bromalhydrat in der Hälfte seines Gewichts 40-procentiger Formaldehydlösung gelöst und die dreifache Menge concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, so scheidet sich ein schweres Oel ab (Bromal), welches sehr langsam bei häufigem tüchtigem Durchschütteln breiig wird. Nach mehrwöchentlichem Stehen wird die Schwefelsäure abgegossen, der Brei durch Waschen mit etwas Wasser vom Bromal, welches durch Ausziehen mit Aether wieder gewonnen werden kann, befreit und der ungelöste Theil durch Auskochen mit Alkohol in zwei Bestandtheile zerlegt, von denen der eine kaum lösliche aus Pyridin oder Ligroin umkrystallisirt werden kann und das Hexabromdimethyltetroxan, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \\ \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}\cdot\text{CBr}_3$, dar-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1926.

²⁾ Vergleiche die Anmerkung auf S. 1930 a. a. O.

stellt, während der lösliche Antheil das Hexabromdimethyltrioxin, $\text{CBr}_3\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CBr}_3$, ist.

Das Hexabromdimethyltetroxan, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$, bildet glänzende, farblose Prismen, die erst weit oberhalb 250° schmelzen und durch geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich auszeichnen.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$. Ber. Br 77.20. Gef. Br 76.54.

Das Hexabromdimethyltrioxin, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_3$, ist in der Wärme in Alkohol, Ligroin etc. ziemlich leicht löslich und schmilzt bei $212\text{--}213^\circ$ unter Aufschäumen.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_3$. Ber. Br 81.08. Gef. Br 80.28.

Beide Verbindungen verhalten sich vollkommen gleich den entsprechenden Chlorverbindungen. Die Derivate sind nicht näher untersucht worden.

231. Ferdinand Henrich: Ueber das Nitrosoorcin.

[Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor mehreren Jahren habe ich eine Methode ausgearbeitet¹⁾, nach der man β -Mononitrosoorcin in reinem Zustande gewinnen kann. Das Wesentlichste dieser Methode bestand darin, dass man die heisse Lösung des Nitrosoorcinkaliums mit heisser, verdünnter Schwefelsäure ansäuerte. Bei ca. 110° wandelte sich diese rothe Modification in die gelbe um. Vor Kurzem berichteten nun Farmer und Hantzsch²⁾, dass sie »durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung (des Nitrosoorcins) mit Schwefelsäure« — also nach einer von der meinen principiell nicht verschiedenen Methode — das β -Mononitrosoorcin in sehr reinem Zustande erhalten haben, so dass es »nicht langsam gegen 110° , sondern scharf und ganz unabhängig von der Art des Erhitzens bei 128° in die gelbe Modification« umgewandelt wird. Da ich seit einiger Zeit das Studium des Nitrosoorcins wieder aufgenommen habe³⁾, wiederholte ich meine Versuche zur Darstellung des β -Nitrosoorcins und fand Folgendes. Wenn man die Verbindung nach meinen Angaben darstellt und mit einer Probe der gepulverten Substanz den Umwandlungspunkt im

¹⁾ Diese Berichte 29, 989 und Wiener Monatshefte 18, 160 (1897).

²⁾ Diese Berichte 32, 3108.

³⁾ Diese Berichte 32, 3419.