

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.

Schmelzpunktsröhrchen bestimmt, so zeigte es sich, dass derselbe meist zwischen 90° und 110° liegt, einerlei, ob man verdünnte oder concentrirte, heisse Lösungen mit viel oder wenig verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Als aber das Schmelzpunktsröhrchen nicht mit Pulver, sondern mit ganzen Krystallen der β -Modification beschickt und das Erhitzen von Neuem vorgenommen wurde¹⁾, trat die Umwandlung erst zwischen $126-129^{\circ}$ ziemlich plötzlich ein; sie erfordert aber stets einige Zeit zur Vollendung. Beim weiteren Erhitzen findet meist bei 162° plötzliche Zersetzung unter schwacher Explosion statt. Offenbar wurde durch das Pulverisiren das rothe Nitrosoorcin zum Theil in das gelbe umgewandelt, und in der That fand ich, dass durch anhaltendes Reiben der rothen Modification in einem Mörser, zuletzt nur das Pulver der gelben übrig bleibt.

Das nach meiner Methode dargestellte β -Nitrosoorcin dürfte also ebenso rein sein als dasjenige, welches Farmer und Hantzsch gewonnen haben. In sehr schönen, feurig rubinrothen Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man eine im siedenden Wasserbade erhitze, wässrige Nitrosoorcinkaliumlösung 1:15 mit zwei Drittel ihres Volumens 20-procentiger Schwefelsäure, welche ebenfalls Wasserbadtemperatur besitzt, mischt und dann bei Zimmertemperatur erkalten lässt. Nach diesem Verfahren wird man stets die reine rothe Modification erhalten, während die Angaben von Farmer und Hantzsch über ihre Darstellungsmethode der Ergänzung bedürftig sind. Ich habe verdünnte und concentrirte alkalische Nitrosoorcinlösungen öfters sehr vorsichtig angesäuert und — so lange ich bei Zimmertemperatur arbeitete — stets ein Gemisch von rothem und gelbem Nitrosoorcin erhalten, allerdings habe ich die Versuchsbedingungen nicht in sehr weiten Grenzen variirt.

Sodann haben Farmer und Hantzsch (diese Berichte 32, 3109) bei der Leitfähigkeit des Nitrosoorcins höhere Werthe gefunden als ich. Ihre Constante beträgt im Mittel 0.044, die meine 0.032. Ohne Zweifel sind die Leitfähigkeitsbestimmungen von Farmer und Hantzsch genauer als die meinen; ich habe in der betreffenden Abhandlung auf die Mängel meiner Hilfsmittel wiederholt hingewiesen. Immerhin ist eine so grosse Differenz bei den Werthen der Constanten auffällig.

Nun machten Farmer und Hantzsch ihre erste Leitfähigkeitsbestimmung mit einer Lösung von $v = 128$, während ich mit einer gesättigten Lösung von $v = 457$ anfang. Das rothe Nitrosoorcin ist

¹⁾ In diesem Sinne ist ohne Zweifel auch die betreffende Angabe von Farmer und Hantzsch aufzufassen.

aber wesentlich leichter in Wasser löslich als das gelbe. Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

100 ccm Wasser lösen bei 25° ca. 0.03 g gelbes Nitrosoorcins,
 100 » » » » 25° » 0.24 » rothes » .

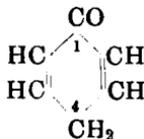
Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass Farmer und Hantzsch die Leitfähigkeit mit einer Lösung des rothen Nitrosoorcins bestimmt haben, während ich eine Lösung der gelben verwendete¹⁾. Freilich könnten sie auch mit einer übersättigten Lösung des α -Nitrosoorcins gearbeitet haben. Es wäre von grossem Interesse, dies zu erfahren, weil der Unterschied in der Leitfähigkeit seine Ursache in der verschiedenen Constitution der Nitrosoorcine haben könnte. Bei Gelegenheit gedenke ich dann die Leitfähigkeit des gelben Nitrosoorcins noch einmal zu bestimmen.

232. Ferdinand Henrich: Ueber die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Im Jahre 1895 hat W. Marckwald²⁾ die negative Wirkung der Aethylengruppe auf ein benachbartes Methylen am Beispiele des Indens constatirt, die Sache aber nicht weiter verfolgt. Unabhängig von ihm habe ich 1898 am chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins dieselbe Wirkung abgeleitet und sie beim Glutaconsäureester nachgewiesen³⁾. Schon damals wurde auf die allgemeine Bedeutung dieser Reaction hingewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol wahrscheinlich deshalb Chinonoxim gebildet wird, weil sich in der tautomeren Form des Phenols



das Ringkohlenstoffatom Nr. 4 zwischen den zwei negativen Aethylengruppen befindet. Stützpunkte hierfür sollten durch das Studium des Esters



¹⁾ Wiener Monatshefte 18, 155 etc.

²⁾ Diese Berichte 28, 1501.

³⁾ Diese Berichte 31, 2103.