

278. C. Loring Jackson und H. E. Bigelow:
Über 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzol.

(Eingegangen am 6. April 1909.)

Vor einigen Jahren wurde im hiesigen Institut eine Untersuchung über den abnormen Ersatz von Halogenen durch Wasserstoff in Benzolderivaten unter der Einwirkung von Natrium-Malonester oder ähnlichen Mitteln ausgeführt. Als Fortsetzung dieser Arbeit haben wir uns nunmehr mit dem Verhalten des 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzols beschäftigt, da bisher nur eine einzige Jodverbindung in der angedeuteten Richtung geprüft worden war.

Das als Ausgangsmaterial dienende 1.3.5-Trijod-2-brom-benzol wurde über die Diazoverbindung aus dem 2.4.6-Trijod-anilin dargestellt; es schmilzt bei 139°.

0.2074 g Sbst.: 0.3483 g AgJ + AgBr. — 0.1825 g Sbst.: 0.3060 g AgJ + AgBr.

$C_6H_2J_3Br$. Ber. J + Br 86.16. Gef. J + Br 86.70, 86.54.

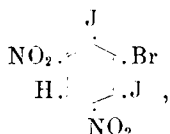
Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure resultierte die Dinitroverbindung $C_6J_3Br(NO_2)_2$ vom Schmp. 292°.

0.2011 g Sbst.: 0.2862 g AgJ + AgBr. — 0.1084 g Sbst.: 0.1555 g AgJ + AgBr.

$C_6J_3Br(NO_2)_2$. Ber. J + Br 73.76. Gef. J + Br 73.47, 74.03.

Als der Dinitrokörper mit einer alkoholischen Natrium-Malonester-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, bildete sich als Hauptprodukt ein Dijod-brom-dinitro-benzol, während das sekundäre Produkt der Umsetzung aus dem Acetylen-tetracarbonylsäureester, $C_2H_2(COOC_2H_5)_4$, vom Schmp. 75° bestand. Des weiteren waren in kleiner Menge ein substituierter Malonester, auf dessen Vorhandensein die Bildung eines roten Salzes hinwies, und schließlich noch eine vierte Substanz entstanden, die aber nur in so kleinen Quantitäten auftrat, daß wir ihre Zusammensetzung noch nicht ermitteln konnten.

Das Dijodderivat hat wahrscheinlich nebenstehende Formel:



doch ist diese Auffassung noch nicht experimentell sichergestellt. Der Schmelzpunkt wurde zu 187° gefunden.

0.1981 g Sbst.: 0.2608 g AgJ + AgBr. — 0.1733 g Sbst.: 0.2297 g AgJ + AgBr. — 0.1961 g Sbst.: 10.2 ccm N (28°, 758.5 mm).

$C_6HJ_2Br(NO_2)_2$. Ber. J + Br 66.92, N 5.61.
Gef. » 66.82, 67.31, » 5.69.

Das 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzol verhält sich gegen Natrium-Malonester demnach in ganz analoger Weise, wie das früher¹⁾ untersuchte 1.3.5-Trijod-4.6-dinitro-benzol, das bei gleicher Behandlung als Hauptprodukt das 1.3-Dijod-4.6-dinitro-benzol — neben kleinen Mengen eines substituierten Malonesters — geliefert hatte.

Mit einer Studie über das weitere Verhalten des 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzols sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Harvard-University, Cambridge, Mass., 18. März 1909.

279. Julius Schmidt und Karl Th. Widmann: Über eine neue Synthese von Isoxazolen. II. Mitteilung.

(Eingegangen am 28. April 1909.)

Die vor kurzem von uns aufgefundene neue Synthese von Isoxazolderivaten²⁾ war in ihrem Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt. Selbst bei dem Beispiel, bei dem sie bisher am besten untersucht war, dem Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Formel I, S. 1872) fehlte noch das Zwischenprodukt II, welches beim Übergang desselben in α -Methyl-isoxazol- β, γ -dicarbonsäurediäthylester auftreten muß.

Aus diesem Grunde schien es wünschenswert, die Reaktion gründlicher zu studieren, als dies bisher geschehen war, und sie auf weitere Fälle auszudehnen.

1. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf β -Diacetbernsteinsäureester.

In erster Linie haben wir die oben angedeutete Lücke auszufüllen versucht, die bei den Studien der Einwirkung von Salpetersäure auf β -Diacetbernsteinsäureester geblieben war. Es war sehr erwünscht, das angenommene Zwischenprodukt II zu isolieren.

¹⁾ Jackson und Langmaid, Amer. Chem. Journ. **32**, 298 [1904].

²⁾ J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].