

Trinitro-äthylbenzol + *o*-Tolidin: aus Alkohol schwarzviolette, bei 85° schmelzende Prismen.

0.1524 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 722.2 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 15.48. Gef. N 15.55.

Trinitro-äthylbenzol +  $\alpha$ -Naphthylamin: aus Alkohol weinrote, bei 72—73° schmelzende Blättchen.

0.1998 g Sbst.: 26.5 ccm N (14°, 721.5 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{10}H_9N$ . Ber. N 14.61. Gef. N 14.98.

Trinitro-äthylbenzol +  $\beta$ -Naphthylamin: aus Alkohol metallglänzende, purpurrote Nadeln vom Schmp. 61—63°.

Trinitro-äthylbenzol + Naphthalin: aus Alkohol gelbliche, bei 58° schmelzende Prismen, die an der Luft leicht Naphthalin abgeben und bei 80° alles Naphthalin verlieren; der Rückstand ist reines Trinitroäthylbenzol.

Naphthalinverlust:

0.5314 g Sbst.: 0.1861 g  $C_{10}H_8$ .

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{10}H_8$ . Ber.  $C_{10}H_8$  34.7. Gef.  $C_{10}H_8$  35.0.

München, den 28. Juni 1909.

### 389. C. Loring Jackson und Augustus H. Fiske: Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tetrabrom-*o*-benzochinon.

(Eingegangen am 2. Juni 1909.)

In der Abhandlung, in welcher die Auffindung des Tetrabrom-*o*-benzochinons beschrieben ist, teilt Zincke<sup>1)</sup> gleichzeitig mit, daß die neue Verbindung sich mit Alkalien grün färbt und dann eine fast farblose Lösung gibt, aus welcher Säuren weiße Flocken fallen. Nach Zincke besteht dieser Niederschlag zum Teil aus Tetrabrombrenzcatechin, enthält aber gleichzeitig noch eine andere Substanz, in welcher vielleicht eine substituierte Cycloperthen-carbonsäure der Formel  $C_5Br_4(OH).COOH$  vorliegen könnte.

Unsere eigenen Versuche über die Einwirkung wäßriger Natronlauge auf das Tetrabrom-*o*-benzochinon haben, soweit das Tetrabrombrenzcatechin in Betracht kommt, die vorläufigen Angaben Zinckes bestätigt. Die Bromverbindung haben wir durch ihren Schmp. 190—191° und ihre Oxydierbarkeit zu Tetrabrom-*o*-benzochinon identifiziert. Zur Sicherheit wurde dann noch die nachstehende Analyse ausgeführt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 1779 [1887].

0.3424 g Sbst.: 0.0065 g AgBr.

$C_6Br_4(OH)_2$ . Ber. Br 75.11. Gef. Br 75.39.

Behufs Isolierung des zweiten Produkts der Reaktion wurde der aus Tetrabrombrenzcatechin bestehende Niederschlag abfiltriert und dann das angesäuerte Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei ließ sich feststellen, daß durch Veränderungen in der Stärke der angewendeten Natronlauge, wie auch der Bedingungen ihrer Einwirkung nicht weniger als vier verschiedene Produkte erhalten werden können.

Werden 50 g Tetrabrom-*o*-benzoquinon mit einer Lösung von 100 g Ätznatron in 500 ccm Wasser behandelt, und mäßigt man hierbei die Einwirkung durch Kühlen mit Eis, so gewinnt man eine hellgelbe, krystallinische Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den konstanten Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunkt  $174^\circ$  zeigt. Die Verbindung gab folgende Analysenzahlen:

0.2588 g Sbst.: 0.2871 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.2241 g Sbst.: 0.1898 g AgBr. — 0.2594 g Sbst.: 0.2194 g AgBr.

$C_{11}H_8Br_2O_9$ . Ber. C 29.73, H 1.80, Br 36.03.

Gef. » 30.26, » 2.19, » 36.06, 35.99.

Im Sinne der bereits von Zincke hervorgehobenen Analogie zwischen der hier in Rede stehenden Reaktion und der Einwirkung von Natronlauge auf das Dichlor- $\beta$ -naphthochinon dürfte diese Verbindung eine Monocarbonsäure des Trihydroxy-monobrom-cyclopenten-hemiäthers,  $C_5HBr(OH)_3 \cdot O \cdot C_5Br(OH)_3 \cdot COOH$ , darstellen; die definitive Aufklärung ihrer Konstitution muß jedoch einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Die Substanz zeigt saure Eigenschaften; sie bildet ein lösliches Calcium- und ein wenig lösliches Bariumsalz. Wie man aus dem Auftreten einer braunen Färbung und den nicht mit einander übereinstimmenden analytischen Ergebnissen schließen darf, ist die Bildung dieser Salze jedoch von Zersetzungserscheinungen begleitet; wir sind deshalb vorläufig noch nicht in der Lage, etwas Genaueres über diese Derivate mitzuteilen.

Läßt man eine auf  $6^\circ$  gehaltene Normallösung von Ätznatron auf das Tetrabrom-*o*-benzoquinon einwirken, so schmilzt das sich bildende Produkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei  $217^\circ$  unter Zersetzung. Die weißen Prismen, die ebenfalls saure Eigenschaften erkennen ließen, gaben nachstehende Analysenzahlen:

0.2011 g Sbst.: 0.2525 g AgBr. — 0.2290 g Sbst.: 0.2895 g AgBr.

Gef. Br 53.43, 53.81.

Mit einer halbnormalen Natronlauge von Zimmertemperatur ergibt das Tetrabrom-*o*-benzoquinon zwei verschiedene saure Produkte, die sich durch Krystallisation aus heißem Benzol trennen lassen. Die

weniger lösliche Substanz stellt hellgelbe Nadeln dar, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen.

0.330 g Sbst.: 0.1477 g AgBr. — 0.2158 g Sbst.: 0.2421 g AgBr.

Gef. Br 47.25, 47.73.

Der leichter lösliche Stoff krystallisiert in weißen, rhombischen Prismen; er schmilzt unter Entwicklung von Bromwasserstoff bei ungefähr 121° und hinterläßt hierbei einen weißen, krystallinischen Rückstand, der sich bis 250° noch nicht verflüssigt. Die Substanz vom Schmp. 121° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3717 g Sbst.: 0.5483 g AgBr. — 0.2680 g Sbst.: 0.3950 g AgBr.

Gef. Br 62.76, 62.72.

Irgendwelche Spekulationen über die Konstitution der drei letztgenannten Verbindungen oder über deren Beziehungen zu einander müssen wir uns versagen, bis weiteres experimentelles Material vorliegt; mit der Sammlung desselben sind wir zurzeit noch beschäftigt, und wir hoffen, bei dieser Gelegenheit auch die Natur der grünen Substanz aufklären zu können, die das erste Produkt der Reaktion zwischen Tetrabrom-*o*-benzochinon und Natronlauge darstellt. Diese Reaktion soll nach allen Richtungen hin noch eingehender durchgearbeitet werden, doch erschien es uns angebracht, die voranstehend mitgeteilten vorläufigen Ergebnisse schon jetzt zu publizieren, damit uns die ungestörte Fortführung der Arbeit gesichert bleibt.

Harvard-University, 20. Mai 1909.

### 390. A. Bacovescu und E. Vlahuta:

#### Indirekte titrimetrische Bestimmungsmethode für Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei<sup>1)</sup>.

[Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Bukarester Universität.]

(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Wenn man ein lösliches Mangansalz mit Kaliumcarbonat fällt, so entsteht bekanntlich das Mangancarbonat von der Zusammensetzung  $MnCO_3 + H_2O$ ; es ist dies ein weißes, feines, in Wasser unlösliches Pulver.

Behandelt man die Lösung löslicher Salze von Cr, Cu, Ni, Co, Zn oder Pb mit einem geringen Überschuß von frisch gefälltem Man-

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 11. Mai 1909 im Verein Societatea de Stiinte in Bukarest.