

460. C. Wurster und A. Beran: Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Tribrombenzol.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Körner ¹⁾, der die Nitroprodukte des von Mayer und Stüber ²⁾ dargestellten symmetrischen Tribrombenzols näher untersucht hat, giebt an, dass er bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf diesen Körper kein Mononitroderivat, sondern nur das Dinitroprodukt und bei Anwendung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure das Trinitrotribrombenzol erhalten habe, während mit einer verdünnteren Säure das Bromprodukt unangegriffen geblieben sei. In der Hoffnung, von dem Trinitrotribrombenzol ausgehend, die Constitution des von P. Hepp entdeckten Trinitrobenzols aufklären zu können, bemühten wir uns längere Zeit mit der Darstellung dieses Körpers, gelangten aber zu Resultaten, die mit denen von Körner nicht übereinstimmen. Auch Loring Jackson ³⁾ hat vor einiger Zeit bei der Nitrirung des Tribrombenzols von Körner's Angaben abweichende Resultate erzielt und stimmen seine Angaben mit den von uns gemachten Erfahrungen überein.

Beim Behandeln von Tribrombenzol mit etwa der zehnfachen Menge rother, rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.534 im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaction entstand eine klare Lösung, die beim Ausfällen mit Wasser einen weissen, krystallinischen Niederschlag ergab. Derselbe wurde zuerst aus Eisessig, hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 124.5° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_2Br_3NO_2$	
Br	67.67	67.30.

Es war somit reines Mononitrotribrombenzol entstanden. Auch bei mehrmaliger Wiederholung der Operation wurde nur Mononitrotribrombenzol erhalten. Das von Körner zur Gewinnung des Mononitrotribrombenzols eingeschlagene, umständliche Verfahren aus Tribromnitrilanilin ist deshalb unnöthig, da das Mononitroprodukt so glatt aus dem Tribrombenzol entsteht.

Das so erhaltene Nitroderivat wurde mit der zwanzigfachen Quantität eines Gemenges von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und krystallisirter rauchender Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, die Masse hierauf in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten auf diesem

¹⁾ Gazzetta chimica IV, 1874, S. 422.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 173.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1772.

Wege biegsame, glänzende Nadeln, die bei 192° schmolzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6HBr_3(NO_2)_3$	
Br	59.26	59.49.

Auch bei mehrstündigem Behandeln kleiner Mengen dieses Dinitroproduktes mit dem Nitrirgemisch erhielten wir ein Produkt von demselben Schmelzpunkte und Bromgehalt.

Es wurden deshalb je zwei Gramm des so gewonnenen Dinitrotribrombenzols mit 20 g eines Gemenges von 2 Thl. krystallisirter rauchender Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren durch 48—60 Stunden auf etwa 220° erhitzt, wobei ein grosser Theil der Röhren explodirte. Beim Oeffnen der Röhren war sehr starker Druck vorhanden und das Produkt unter der Flüssigkeit zusammengeschnitten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz variierte je nach der Dauer der Einwirkung zwischen 200 und 220° . Die Analyse des bei letzterer Temperatur schmelzenden Produktes zeigte, dass der Bromgehalt desselben etwas niedriger war als der des Dinitrotribrombenzols, dass es aber entfernt noch kein Trinitrotribrombenzol war.

Wir erhielten folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6HBr_3(NO_2)_2$	$C_6HBr_3(NO_2)_3$	
Br	59.26	53.33	57.83.

Es ist uns somit, da wir das Trinitrotribrombenzol nach Körner's Angaben nicht erhalten konnten, auch nicht gelungen, der uns vorgesetzten Aufgabe, die Constitution des Trinitrobenzols aufzuklären, auf diesem Wege gerecht zu werden.

461. C. Wurster u. L. Roser: Ueber die ferrocyan- und ferricyanwasserstoffsäuren Salze einiger tertiärer Basen und deren Substitutionsprodukte.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 30. August.)

Emil Fischer machte zuerst darauf aufmerksam, dass die tertiären Amide, sowie die Ammoniumbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwerlösliche, saure Salze bilden, und benutzte diese Eigenschaft zur Isolirung derselben¹⁾. Gelegentlich der Untersuchung einiger Nitrosoderivate tertiärer Amide fanden wir, dass auch diese sowohl mit Ferro- als Ferricyankalium schön krystallisirende, schwerlösliche Salze bilden, welche ebenfalls zur Charakterisirung derselben dienen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 184.