

theiles. Auch aus ihnen entstehen leicht wie bei dem Antimonpentachlorid unter bestimmten Verhältnissen Verbindungen einwertiger Radicale  $.MCl_3$ .

Von besonderem Interesse für die Erklärung der Molekularverbindungen ist die Untersuchung der Frage, wie verschiedene Chloride eines und desselben Elementes sich verhalten. Da nur Chloride höherer Werthigkeitsstufen überhaupt zu dieser Reaction neigen, so muss man diese Versuche mit Elementen anstellen, die mehrere höhere Chloride bilden. Untersuchungen, die Hr. Bruno Kalischer gegenwärtig mit den Chloriden des Wolframs und Molybdäns ausführt, haben gezeigt, dass, während das Wolframhexachlorid Molekularverbindungen kaum bildet, das Wolframpentachlorid sich fast wie ein ungesättigter Körper verhält und unter lebhafter Wärmeentwicklung mit den verschiedensten Molekülen sich vereinigt. Das Hexachlorid dagegen reagiert mit einigen Körpern, wie z. B. Oxsäuren, leicht unter Salzsäureabgabe, und es entstehen dann Verbindungen eines zweiwertigen Radicals  $WCl_4$ . Mit Salicylsäureestern erhält man so sehr schöne, tiefrothe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer, von denen als Beispiel der Tetrachlorwolframdisalicylsäuremethylester angeführt sei.



$WCl_4C_{10}H_{14}O_6$ . Ber. W 29.30, Cl 22.61, C 30.57, H 2.20.

Gef. » 29.41, » 21.40, » 30.82, » 2.47.

Ueber diese Verbindungen soll demnächst eingehender berichtet werden.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., 10. März 1902.

**174. C. Loring Jackson und A. H. Fiske: Ueber einige Derivate des 3.4.5-Tribrom-nitrobenzols.**

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die folgende Mittheilung ist eine Fortsetzung der Arbeit über die Brom-nitrobenzole, welche vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde. Sie hat das Verhalten des von Körner<sup>1)</sup> entdeckten 3.4.5-Tribrom-nitrobenzols vom Schmp. 112° zum Gegenstand.

Durch Behandeln mit Natriummethylatlösung in der Kälte wird das 3.4.5-Tribromnitrobenzol in ein Dibrom-nitroanisol,  $NO_2.C_6H_2Br_2.OCH_3$ , vom Schmp. 122° umgewandelt; dasselbe ist identisch mit dem von Körner<sup>2)</sup> aus dem Silbersalz des 2.6-Dibrom-4-nitrophenols und

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 4, 420.    <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 4, 390.

Jodmethyl gewonnenen Product, für welches der Schmp. 122.6° angegeben ist. Städel<sup>1)</sup>, der die Substanz auf dem gleichen Wege darstellte, theilt mit, dass er in Uebereinstimmung mit Körner den Schmelzpunkt zu 126—127° fand; doch ist dies wahrscheinlich ein Druckfehler; denn er führt in der Zusammenfassung am Schlusse seiner Abhandlung den von Körner beobachteten Schmelzpunkt 122.6° correct an.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liess sich das Dibrom-nitroanisol in ein Dibrom-anisidin,  $(\text{NH}_2)^4 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Br}_2^{(2,6)} \cdot \text{OCH}_3$ , verwandeln, das bei 64—65° schmilzt.

0.1251 g Sbst.: 0.1679 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ONBr}_2$ . Ber. Br 56.94. Gef. Br 57.12.

Das Chlorhydrat wurde durch Behandeln einer Benzollösung der Base mit Salzsäuregas gewonnen.

0.2120 g Sbst.: 0.3446 g AgBr + AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ONBr}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Br + Cl 61.56. Gef. Br + Cl 61.18.

Städel (l. c.) hat diese Substanzen ebenfalls dargestellt, jedoch für die freie Base keinen Schmelzpunkt angegeben.

Als das Tribrom-nitrobenzol mit einer concentrirten Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gekocht wurde, entstand ein Körper vom Schmp. 214°, der sich durch die Analyse als ein Methoxy-dibrom-azoxylbenzol,  $[(\text{CH}_3\text{O})^1 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Br}_2^{(2,6)}]_3 \text{N}_2\text{O}^{(4)}$ , erwies.

0.3305 g Sbst.: 0.3470 g  $\text{CO}_2$ , 0.0668 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2433 g Sbst.: 0.3200 g AgBr. — 0.2065 g Sbst.: 0.2714 g AgBr. — 0.2014 g Sbst.: 0.1550 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_4$ . Ber. C 29.27, H 1.74, Br 55.75,  $\text{OCH}_3$  10.80.

Gef. » 28.64, » 2.25, » 55.98, 55.93, » 10.15.

Die Substanz krystallisiert aus Benzol in Büscheln gelblich-weißer Nadeln, die mit den Enden strahlenartig verwachsen sind, sodass sie im Aussehen einer Bürste gleichen. Benzol ist das beste Lösungsmittel für diese Verbindung.

Alkoholische Natriummethylatlösungen führen zur Bildung ähnlicher Produkte. Das ebenfalls in der Kälte erhaltene 4-Nitro-2,6-dibromphenetol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Br}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , schmilzt bei 58—59°, während Städel<sup>1)</sup> für diese Substanz den Schmp. 108° angibt. Um unsere Verbindung ganz sicher als Nitrodibromphenetol zu charakterisiren, haben wir sie noch der Analyse unterworfen.

0.1230 g Sbst.: 0.1322 g  $\text{CO}_2$ , 0.0348 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3036 g Sbst.: 0.3491 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NBr}_2$ . Ber. C 29.54, H 2.15, N 49.23.

Gef. » 29.32, » 3.16, » 48.93.

Nachdem so die Richtigkeit der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NBr}_2$  erkannt war, galt es noch nachzuweisen, dass unsere Verbindung dieselbe

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 70. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 217, 67.

Constitution wie die von Städel besitzt. Durch Verseifen derselben erhielten wir ein Phenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{OH}$ , welches den Schmp.  $141^\circ$  des 4-Nitro-2,6-dibromphenols<sup>1)</sup> besass. Um jeden Zweifel auszuschliessen, haben wir das Nitrodibromphenetol auch noch nach der Methode von Städel — Umsetzung des Silbersalzes des bei  $141^\circ$  schmelzenden Nitrodibromphenols mit Jodäthyl — bereitet. Das Nitro-dibromphenol gewannen wir durch Einwirkenlassen von Brom auf *p*-Nitrophenol. Das Präparat zeigte den Schmp.  $58-59^\circ$ , welchen wir auch (vergl. weiter oben) bei dem aus Nitro-tribrombenzol gewonnenen Material beobachtet haben. Es ist demnach sicher, dass die Angabe Städel's unzutreffend ist.

Das Nitro-dibromphenetol wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das Dibromphenetidin,  $(\text{NH}_2)^4 \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2^{(2,6)} (\text{OC}_2\text{H}_5)^{11}$ , verwandelt, welches bei  $107^\circ$  schmilzt.

0.1338 g Sbst.: 0.1710 g Ag Br.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ONBr}_2$ . Ber. Br 54.24. Gef. Br 54.38.

Das Chlorhydrat liess sich durch Behandeln der Benzollösung der Base mit Salzsäuregas bereiten.

0.2056 g Sbst.: 0.3175 g Ag Br + Ag Cl.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ONBr}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Br + Cl 58.98. Gef. Br + Cl 58.11.

Wir hielten es für erforderlich, durch diese Analysen den Nachweis zu erbringen, dass unsere Substanz wirklich ein Dibromphenetidin ist, da Städel<sup>2)</sup> durch Reduction seines Nitro-dibromphenetols, welches nach ihm bei  $108^\circ$  schmelzen soll, ein Dibromphenetidin vom Schmp.  $67^\circ$  erhalten hat. Letzteres müsste indessen seiner Constitution nach identisch mit dem unserigen sein, für welches wir jedoch, wie oben mitgetheilt wurde, den Schmp.  $107^\circ$  gefunden haben. Wir sind nicht in der Lage, die Differenzen in den Beobachtungen von Städel und uns aufzuklären zu können.

Mit einer heissen alkoholischen Lösung von Natriumäthylat liefert das Nitro-tribrombenzol ein Aethoxy-dibrom-azoxybenzol,  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^1 \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2^{(2,6)}]^2 \text{N}_2\text{O}^{(4)}$ , vom Schmp.  $163^\circ$ , das wir auch durch Einwirkenlassen einer heissen alkoholischen Natriumäthylatlösung auf das 4-Nitro-2,6-dibrom-phenetol erhielten.

0.1983 g Sbst.: 0.2262 g  $\text{CO}_2$ , 0.0569 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1974 g Sbst.: 0.2467 g Ag Br.

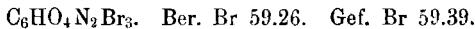
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_4$ . Ber. C 31.89, H 2.32, Br 53.15,  
Gef. » 31.91, » 3.27, » 53.22.

Die Substanz krystallisiert in dünnen Nadeln von gelbstichig weisser Farbe. Benzol oder Ligroin sind die besten Lösungsmittel für diese Verbindung.

<sup>1)</sup> H. Brunck, Zeitschr. für Chem. 1867, 204; Körner, ebenda 1868, 323.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 217, 71.

Wird das Nitro-tribrombenzol mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wandelt es sich in das 1.2-Dinitro-3.4.5-tribrombenzol,  $(NO_2)_2C_6HBr_3$ , um, welches bei  $160^\circ$  schmolz und folgende Analysenzahlen gab:



Das 1.2-Dinitro 3.4.5-tribrombenzol bildet grosse, gut ausgebildete Prismen, die von mehreren Flächen begrenzt werden. Anscheinend gehören die Krystalle dem monoklinen System an. Dieses Dinitroderivat ist bei weitem reactionsfähiger als die Mononitroverbindung. Wir haben bereits mehrere Derivate desselben dargestellt, möchten deren Beschreibung jedoch so lange aufschieben, bis wir Zeit gefunden haben, diesen Theil des Gebietes gründlicher durchzuarbeiten.

Harvard-University, Cambridge, U. S. A., 30. Januar 1902.

**175. E. Wedekind und J. Haeussermann: Ueber das Verhalten der Pikrinsäure gegen siedende Aetzlaugen.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. März 1902.)

Gelegentlich einiger Versuche über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen tertiäre Basen fiel uns die Empfindlichkeit des Pyridinpikrylchlorides<sup>1)</sup> bezw. des Pyridinpikrats gegen Alkalien auf. Da gewisse Pikrylderivate von Ortho-Abkömmlingen des Anilins und Phenols leicht innere Condensation<sup>2)</sup> unter Abspaltung einer Nitrogruppe erleiden, so studirten wir die Einwirkung überschüssiger alkalischer Agentien auf Pikrinsäure selbst, namentlich um zu ermitteln, ob die Abstossung einer Nitrogruppe — in der Form von Alkanitrit — auch bei Abwesenheit von Orthoderivaten des Benzols erfolgt.

<sup>1)</sup> Ueber diesen unbeständigen Körper soll demnächst an anderem Orte berichtet werden.

<sup>2)</sup> Das *o*-Pikrylaminophenol,  $C_6H_4(OH).NH.C_6H_2(NO_2)_3$ , z. B. geht unter dem Einfluss von Alkalien in Dinitrophenoxyazin,  $C_6H_4<\begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix}>C_6H_2(NO_2)_3$ , über (vergl. Transact. Chem. Soc. 1891, I, 714 ff), ebenso *o*-Pikrylmethylphenylenediamin in ein Homologes des Dinitrodihydrophenazins (vergl. Journ. für prakt. Chem. 46, 574), vergl. ferner V. Meyer, diese Berichte 22, 319 [1889], sowie A. Werner und Herberger, loc. cit. 32, 2686 [1899].

Auch das *m*- und *p*-Pikrylaminophenol erleiden durch Erhitzen mit Alkalilaugen auffallende Veränderungen: Bildung von schwarzvioletten Körpern (vergl. E. Wedekind, diese Berichte 33, 433 [1900].