

eine Äthylenverbindung des Eisenbromürs diese Behandlung vertragen hätte. Den Kohlenstoffgehalt des Produktes hat Chojnacki ebenfalls nicht bestimmt; er teilt nur für Eisen, Brom und Wasser Zahlen mit, auf Grund welcher er die der Kachlerschen Formel für das Chlorür entsprechende Formel  $C_2H_4FeBr_2 + 2H_2O$  aufstellt. Es ist uns nicht gelungen, seine Angaben zu bestätigen und ein solches Produkt zu erhalten.

Die Existenz dieser Äthylenverbindungen von Eisenchlorür und -bromür kann hiernach nicht mehr als eine wirkliche angesehen werden.

### 396. Siegmund Reich, Otto Wetter und Max Widmer<sup>1)</sup>: Über das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und seine Derivate.

(Eingegangen am 7. Oktober 1912.)

Bis jetzt kannte man noch keine in der Seitenkette substituierten Halogenderivate des 2.4.6-Trinitrotoluols. Es ist zwar schon vor mehreren Jahren von anderer Seite<sup>2)</sup> versucht worden, daß 2.6-Dinitro- sowie das 2.4.6-Trinitrotoluol in der Seitenkette zu halogenisieren, jedoch ohne Erfolg. Als es unlängst dem einen von uns gelang<sup>3)</sup>, durch Erhitzen des 2.6-Dinitrotoluols mit Brom unter Druck zum 2.6-Dinitro-benzylbromid zu gelangen, dehnten wir diese Methode auch auf das 2.4.6-Trinitrotoluol aus und konnten so das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid erhalten.

Von diesem Körper stellten wir verschiedene Derivate dar, insbesondere mehrere Kondensationsprodukte mit verschiedenartig substituierten aromatischen Aminen. Die Reaktion wurde derart ausgeführt, daß man die benzolischen Lösungen von 1 Mol. des Trinitrobenzylbromids und 2 Mol. des Amins zusammenbrachte und auf dem Wasserbade erwärmte. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:  $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot Br + 2H_2N \cdot C_6H_4 \cdot R = (NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot R + HBr, NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot R$ . Das Hydrobromid schied sich dabei immer in schön krystallisierter Form aus, während das Kondensationsprodukt in Lösung blieb. Mit der größten Leichtigkeit vollzog sich die Reaktion mit den 3 isomeren Toluidinen, mit dem *o*- und *p*-Anisidin, sowie mit dem *m*-Nitrانilin. Hingegen ließen sich weder das *o*-, noch das *p*-Nitrانilin in Reaktion bringen.

<sup>1)</sup> Hr. Widmer bearbeitete die Nitrostilbene und den Dinitrobenzylalkohol und Hr. Wetter den übrigen Teil. Reich.

<sup>2)</sup> R. 16, 427.

<sup>3)</sup> B. 45, 804 [1912].

Das Ausbleiben der Reaktion bei diesen Körpern kann nicht etwa auf die negative Wirkung der Nitrogruppe zurückgeführt werden, da die Anthranilsäure, die ja eine saure Gruppe in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe enthält, sich sehr leicht mit dem Trinitro-benzylbromid kondensieren läßt. Die Nitrogruppe nimmt also, in Bezug auf ihre verhindernde Wirkung auf die Reaktion, gegenüber den anderen Gruppen, wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOH}$  eine besondere Stellung ein.

Es schien uns interessant zu erfahren, ob diese spezielle Wirkung der Nitrogruppe sich auch bei der Kondensation des 2.4.6-Trinitrobenzaldehyds mit Aminen zu Benzylidenverbindungen zeigen würde. Zu diesem Zwecke ließen wir den genannten Aldehyd auf die oben erwähnten Amine einwirken. Auch hier war es nicht möglich, das *o*- und *p*-Nitranilin zur Reaktion zu bringen, während die übrigen Amine sich in glatter Weise kondensieren ließen.

Bei der Bromierung des Trinitrotoluols zum Trinitrobenzylbromid erhielt man zuweilen als Nebenprodukt eine Substanz, die als Hexabrom-benzol identifiziert wurde. In geringer Menge findet also eine totale Substitution unter Abspaltung der Methyl- und Nitrogruppen statt.

Strakosch<sup>1)</sup> machte als erster die Beobachtung, daß *p*-Nitrobenzylchlorid durch Behandeln mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von Bromwasserstoff in *p*-Dinitro-stilben übergeht. Später stellten Elbs<sup>2)</sup>, dann Bischoff<sup>3)</sup> mit Hilfe dieser Reaktion aus dem *o*-Nitro-benzylchlorid das *o*-Dinitro-stilben und Krasuski<sup>4)</sup> aus dem 2.4-Dinitro-benzylchlorid das 2.4.2'.4'-Tetranitro-stilben dar. Man durfte nun erwarten, daß das 2.6-Dinitrobenzylbromid<sup>5)</sup> und das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid durch Behandeln mit alkoholischem Kali in das 2.6.2'.6'-Tetranitro-stilben resp. 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-stilben übergehen werden. Dies wurde durch den Versuch tatsächlich bestätigt.

#### 2.4.6-Trinitro-benzylbromid, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ .

10 g Trinitrotoluol werden mit 2.5 ccm Brom in einer Bombenröhre 4–5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach Ablassen des Druckes wird die Capillare wieder zugeschmolzen und das Rohr ein zweites Mal während mehrerer Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. Will man vollständige Bromierung erzielen, so empfiehlt es sich, die Operation noch ein drittes Mal zu wiederholen, da das Brom in das Trinitrotoluol außerordentlich schwer eintritt. Wendet man jedoch weniger

<sup>1)</sup> B. 6, 328 [1873].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 34, 340.

<sup>3)</sup> B. 21, 2072 [1888].

<sup>4)</sup> Z. 27, 339.

<sup>5)</sup> B. 45, 804 [1912].

Substanz an, etwa 5 g, dann genügt zweimaliges Erhitzen. Der Rohrinhalt wird in heißem Alkohol gelöst, die Lösung wird dann filtriert und stehen gelassen. Um öliges Ausscheiden der Substanz zu vermeiden, muß man langsam und aus verdünnter Lösung krystallisieren lassen. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol erhält man das 2.4.6-Trinitro-benzylbromid in Form weißer schimmernder Blättchen vom Schmp. 67°.

0.0878 g Sbst.: 11.0 ccm N (14°, 728 mm). — 0.1979 g Sbst.: 0.1209 g AgBr.

$C_7H_4O_6N_3Br$ . Ber. N 13.72, Br 26.14.

Gef. » 14.04, » 26.0.

Das Trinitro-benzylbromid ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin und sehr wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

#### Nebenprodukt.

Nach dem Auflösen des Rohrinhaltes in Alkohol blieb eine, schon in der Einleitung erwähnte, geringe Menge einer in braunen Nadeln krystallisierten Substanz zurück, welche unlöslich ist in Alkohol, aber löslich in Benzol, aus welchem Lösungsmittel sie umkrystallisiert wurde. Sie war stickstofffrei und stimmte im Schmelzpunkt 313°, im Aussehen und in der Löslichkeit mit den für das Hexabrom-benzol in der Literatur gefundenen Angaben überein. Außerdem ergab eine Brombestimmung ein Resultat, das das Vorliegen des genannten Körpers bestätigte.

0.2344 g Sbst.: 0.4788 g AgBr.

$C_6Br_6$ . Ber. Br 86.95. Gef. Br 86.94.

#### 2.4.6-Trinitro-benzyljodid, $(NO_2)_3C_6H_2.CH_2J$ .

Zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. Trinitro-benzylbromid wird eine alkoholische Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumjodid hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Sogleich fängt die Ausscheidung von Kaliumbromid an und nach 5—10 Minuten ist sie beendet. Es wird vom Kaliumbromid abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Zum Rückstand fügt man ein wenig Wasser hinzu, um etwas beigemischtes Brom- und Jodkalium aufzulösen. Nun wird das Wasser abdekantiert und die zurückgebliebene braune Masse in Alkohol gelöst, woraus nach einigem Stehen das 2.4.6-Trinitro-benzyljodid in braunen derben Krystallen vom Schmp. 86—87° krystallisiert.

0.1566 g Sbst.: 0.1036 g AgJ.

$C_7H_4O_6N_3J$ . Ber. J 35.97. Gef. J 35.76.

Das Trinitrobenzyljodid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig und unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

2.4.6-Trinitro-benzylalkohol,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

3 g Trinitrobenzylbromid werden in etwa  $\frac{1}{2}$  l Wasser gegeben und so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Äther tüchtig durchgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestilliert. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Der Trinitrobenzylalkohol scheidet sich dann in Form kurzer brauner Nadeln vom Schmp.  $100^\circ$  aus.

0.2204 g Sbst.: 0.2800 g  $\text{CO}_2$ , 0.0046 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 34.57, H 2.06.

Gef. » 34.78, » 2.32.

Der Trinitrobenzylalkohol ist in heißem Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen Nadelchen aus. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin.

2.6-Dinitro-benzylalkohol,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

Dieser Körper wurde aus dem 2.6-Dinitro-benzylbromid in analoger Weise dargestellt wie der vorangehend beschriebene Trinitrobenzylalkohol. Er bildet, aus Äther krystallisiert, schöne, etwas bräunliche plattenförmige Krystalle vom Schmp.  $94^\circ$ .

0.0526 g Sbst.: 7.3 ccm N ( $30^\circ$ , 729 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.33.

## Kondensationsprodukte des 2.4.6-Trinitro-benzylbromids mit aromatischen Basen.

In der Einleitung wurde bereits angegeben, wie diese Körper dargestellt wurden, wir begnügen uns daher hier mit einer kurzen Beschreibung derselben<sup>1)</sup>.

2.4.6-Trinitrobenzyl-anilin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , braune Nadelchen, Schmp.  $151^\circ$ .

2.4.6-Trinitrobenzyl-*o*-anisidin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{OCH}_3}$ ,  
rotgelbe Nadeln, Schmp.  $183^\circ$ .

2.4.6-Trinitrobenzyl-*p*-anisidin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{OCH}_3}$ ,  
dunkelbraune Nadeln, Schmp.  $143^\circ$ .

2.4.6-Trinitrobenzyl- $\beta$ -naphthylamin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ ,  
braune Nadeln, Schmp.  $150^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ausführlicheres über diese Körper, sowie über die in der Einleitung erwähnten Benzyliden-Verbindungen wird in einer Genfer Dissertation von Hrn. cand. Otto Wetter gegeben werden.

2.4.6-Trinitrobenzyl-*o*-toluidin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{1}{\text{NH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{2}{\text{CH}_3}$ , orangegelbe Nadeln, Schmp. 140°.

2.4.6-Trinitrobenzyl-*p*-toluidin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{1}{\text{NH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{4}{\text{CH}_3}$ , braune Nadeln, Schmp. 122°.

2.4.6-Trinitrobenzyl-*m*-nitranilin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{1}{\text{NH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{3}{\text{NO}_2}$ , rote Nadeln, Schmp. 153°.

2.4.6-Trinitrobenzyl-*o*-amino-benzoesäure,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{1}{\text{NH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{2}{\text{CO}_2\text{H}}$ , gelbe Nadeln, Schmp. 170°.

2.6.2'.6'-Tetranitro-stilben,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$ .

Man fügt zu einer Lösung von 10 g (1 Mol.) 2.6-Dinitrobenzylbromid in 100 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 10-proz. alkoholische Kalilauge (1 Mol.). Fast momentan scheidet sich ein Krystallbrei, bestehend aus einem Gemisch von Tetranitro-stilben und Kaliumbromid, aus. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis dieser klar durchlief. Dann wurde zur Entfernung des Kaliumbromids mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen wog das Produkt 4 g gleich 40 % der Theorie. Behufs Erzielung einer größeren Ausbeute wurden die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise abgeändert — Variation der Konzentration der Lösung, Einhalten verschiedener Temperatur und verschieden schnelles Hinzufließenlassen des alkoholischen Kalis —, jedoch ohne Erfolg. Das so erhaltene Produkt bestand aus kleinen, braunen, lanzettförmigen Nadelchen vom Schmp. 235°. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stieg der Schmelzpunkt auf 250° und veränderte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1234 g Sbst.: 0.2120 g  $\text{CO}_2$ , 0.0249 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1680 g Sbst.: 23.4 ccm N (10°, 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. C 46.64, H 2.22, N 15.59.

Gef. » 46.85, » 2.24, » 15.93.

Das 2.6.2'.6'-Tetranitro-stilben bildet kurze, ganz schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 250°. In der Wärme ist es leicht löslich in Nitrobenzol, ein wenig löslich in Eisessig und Benzol, spurenweise in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther. In Aceton dagegen ist es bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich.

Aus dem alkoholischen Filtrat vom Tetranitro-stilben wurde, nach Destillation des Alkohols, eine schmierige Masse erhalten, aus der man keinen definierten Körper isolieren konnte.

Die vier Nitrogruppen in *ortho*-Stellung zur Äthylenbindung schützen diese vor dem Bromangriff:

Fein pulverisiertes Tetranitrostilben wurde während 14 Tagen der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Nach Verjagen des anhaftenden Broms wurde eine Brombestimmung ausgeführt. Es wurden 2% Brom gefunden, während die Theorie für ein vollständig bromiertes Produkt 30.77% Brom verlangt.

#### Reduktion des Tetranitro-stilbens.

Das Tetranitrostilben wurde zwecks Darstellung des entsprechenden Tetramino-stilbens der Reduktion unterworfen. Es ist kein Zweifel vorhanden, daß wir den gewünschten Körper bekommen haben, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, wie folgender Versuch zeigt.

Das Tetranitrostilben wurde in fein pulverisiertem Zustande in eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Zinnchlorür in Eisessig eingetragen und mehrere Stunden lang unter Kühlung mit Wasser umgerührt. Die braune ausgeschiedene Masse erwies sich als wasserlöslich. Es wurde Wasser hinzugefügt, mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren eine graue, in Säuren lösliche Masse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 164–166°. Sie nehmen beim Stehen an der Luft zuerst ein milchiges Aussehen an und werden dann grau. Im Exsiccator aber können sie lange unverändert aufbewahrt werden.

Die Analyse ergab 68.43% Kohlenstoff und 7.33% Wasserstoff, während die Theorie für das Tetramino-stilben 70% Kohlenstoff und 6.66% Wasserstoff verlangt. Die mikroskopische Betrachtung der Substanz ergab, daß ihr ein fremder Körper beigemischt war; an eine Trennung war jedoch nicht zu denken, da wir infolge der sehr schlechten Ausbeute bei der Reduktion nur sehr wenig Substanz hatten.

Die salzsaure Lösung des Körpers gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Lösung, aus der alsbald ein braunes Pulver sich ausscheidet, und mit Diazoniumchlorid einen roten, voluminösen Niederschlag.

#### 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-stilben, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ .

Auf 1 Mol. 2.4.6-Trinitrobenzylbromid wendet man etwas weniger als 1 Mol. Kaliumhydroxyd in Alkohol gelöst an. Dieses wird zur heißen alkoholischen Lösung des Bromids langsam und mit Unterbrechungen hinzugefügt. Das Hexanitrostilben scheidet sich dabei in krystallisiertem Zustande aus. Infolge der großen Empfindlichkeit der Nitrogruppen gegen Alkali kommt es häufig vor, daß sich die Lösung bei der Zugabe des Alkalis dunkelrot färbt, in welchem Falle

man ein unreines Produkt und eine schlechte Ausbeute erhält. Im günstigsten Falle ist die Ausbeute an Hexanitrostilben nicht höher als 40 % der Theorie. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abfiltriert und mit Alkohol und dann mit Wasser tüchtig nachgewaschen. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Nitrobenzol um. Man erhält so schöne gelbe Nadelchen, welche bei 211° unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Bereits einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes fängt die Substanz sich zu schwärzen an.

0.1062 g Sbst.: 0.1461 g CO<sub>2</sub>, 0.0135 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 37.33, H 1.33.

Gef. » 37.60, » 1.41.

Das Hexanitrostilben ist in Aceton bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich. Fügt man zu dieser Lösung Wasser hinzu, so fällt das Hexanitrostilben in Form sehr schöner Nadelchen aus. Es ist ferner in der Wärme leicht löslich in Nitrobenzol und weniger löslich in Eisessig und Benzol. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es sehr wenig löslich und in Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich.

Genf, Anorganisches und organisches Laboratorium der Universität.

### 397. A. Werner: Über Spiegelbild-Isomerie bei Chromverbindungen. III.

(Eingegangen am 9. Oktober 1912.)

Die bis jetzt dargestellten optisch-aktiven Kobalt-, Chrom-, Eisen- und Rhodiumverbindungen stimmen alle darin überein, daß die als Träger der optischen Aktivität wirkenden komplexen Radikale Kationen sind. Es mußte deshalb versucht werden, auch Verbindungen mit aktiven Anionen zu gewinnen. Gleichzeitig sollte die Frage beantwortung finden, ob dem Stickstoff für die Erzeugung der optischen Aktivität eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Da nämlich sämtliche in aktiven Formen gewonnenen komplexen Metallsalze stickstoffhaltige Gruppen im komplexen Radikal enthalten, so war dies nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich. Wir haben deshalb versucht, komplexe Metallverbindungen mit stickstofffreien Anionen in Spiegelbildisomere zu zerlegen. Dieses Ziel haben wir erreicht und damit die erste, nicht zur Klasse der Metallammoniake gehörige Metallverbindung in optisch-aktiver Form erhalten. Dabei sind so merkwürdige Erscheinungen beobachtet worden, daß