

15. S. M. Losanitsch: Ueber die Bildung des Dibromdinitromethans und Villiér'sches Tetranitroäthylenbromid.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe mitgetheilt, dass sich Dibromdinitromethan bildet, wenn man gewöhnliches Tribromanilin (Schmp. 119°) mit concentrirter Salpetersäure erhitzt¹⁾. Später habe ich die Beobachtung gemacht, dass das Dibromdinitromethan auch aus anderen aromatischen oder der Fettreihe angehörnden Bromiden entstehen könne, wenn man auf diese concentrirte Salpetersäure einwirken lässt. So erhält man z. B. aus Bromphenol oder Dibrom-*p*-toluidin (Schmp. 72—73°) Dibromdinitromethan, wenn man diese Verbindungen mit Salpetersäure destillirt. Aethylenbromid verwandelt sich auch theilweise in Dibromdinitromethan beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure.

Einige Monate später, nach der Publikation meiner Arbeit, theilte Villiér mit, dass er aus Aethylenbromid und rauchender Salpetersäure ein Oel bekommen habe, welches mit Kalilauge die explosive Verbindung gab: $C_2(NO_2)_4Br_2 \cdot 2KOH$ ²⁾. Aus diesem Kaliumsalze glaubte er mit verdünnten Säuren Tetranitroäthylenbromid, $C_2(NO_2)_4Br_2$, ausgeschieden zu haben, und erwähnte nur: »c'est un liquide instable dont je donnerai ultérieurement les propriétés.«

Aus Aethylenbromid und rauchender Salpetersäure bekam ich ein Oel (gemengt mit unzersetztem Aethylenbromid), welches denselben Geruch hatte wie das von mir dargestellte Dibromdinitromethan. Aus diesem Oel und Kalilauge stellte ich die explosive Verbindung dar, und diese zeigte sich als identisch mit dem Kaliumderivat, $CBrK(NO_2)_2$, des Dibromdinitromethan (Brom gefunden 35.3, berechnet 35.8, die Villiér'sche Formel verlangt 33.3 pCt.). Mein und das Villiér'sche Salz explodiren gleichzeitig gegen 147—150° (Villiér 145°). Aus diesem Kaliumsalze habe ich durch verdünnte Säuren Dibromdinitromethan ausgeschieden. Dass dabei mindestens zwei Moleküle dieses Salzes ein Molekül Dibromdinitromethan liefern, ist leicht zu ersehen. In der That bekommt man bei der Zersetzung des Kaliumsalzes eine geringe Ausbeute an Dibromdinitromethan, und gleichzeitig findet eine Gasentwicklung statt. Damit habe ich erwiesen, dass das Villiér'sche Tetranitroäthylenbromid nichts anderes ist als mein Dibromdinitromethan.

Bei dieser Gelegenheit will ich nur noch erwähnen, dass sich bei Einwirkung von Kalilauge auf Dibromdinitromethan, ausser dem Kaliumsalze, noch eine weisse, krystallinische, leicht flüchtige, kampher-

¹⁾ Diese Berichte XV, 471.

²⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris XXXVII, 451.

artig riechende Verbindung gebildet hat, welche noch nicht weiter untersucht werden konnte.

Einige Reduktionsversuche habe ich mit Dibromdinitromethan ausgeführt, aber es ist mir nicht gelungen, ein Reduktionsprodukt zu erhalten. Ammoniumsulfid (H_2S und alkoholische Ammoniaklösung) wirkt zersetzend auf das Dibromdinitromethan unter Bildung von Ammoniumbromid. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich das Natriumsalz, welches nicht weiter reducirt wird. In saurer Lösung (Zn und HCl) findet keine Reduktion statt; eine schwache, grünliche Färbung zeigt sich dabei, aber die grösste Menge des angewendeten Dibromdinitromethans bleibt unverändert.

Belgrad, im November 1882. Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

16. W. A. Noyes: Ueber die Oxydation der Nitrotoluole mit Ferridcyankalium.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Minnesota.]

(Eingegangen am 8. Januar: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich üben negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste aus, wenn die Verbindungen mit Chromsäure oxydirt werden ¹⁾; hingegen werden solche Reste, welche in der Meta- oder Parastellung sind, mit Chromsäure leicht oxydirt.

Scheinbar üben zuweilen negative Atome in der Orthostellung solchen Schutz gegen Oxydation mit Salpetersäure aus.

Wirkt dagegen übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung, so wird der in Orthostellung befindliche Rest oxydirt. ²⁾

Wird diese verschiedenartige Wirkung durch den besonderen Charakter jedes oxydirenden Mittels oder durch ihren alkalischen oder sauren Charakter bestimmt?

Ich stellte eine Reihe von Versuchen zur Lösung dieser Frage an und zwar durch Studiren der Wirkung eines neuen alkalischen oxydirenden Mittels, Ferridcyankalium und Aetzkali.

¹⁾ Remsen, Amer. Chem. Journ. 1879, 32. 145.

²⁾ R. Meyer und A. Baur, diese Berichte XIII, 1495.