

**254. R. H. C. Neville und A. Winther: Die sechs Tribromtoluole, die drei Tetrabromtoluole und das Pentabromtoluol.**

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Anschluss an die vorhergehende Abhandlung stellten wir auch die sechs isomeren Tribromtoluole, die drei möglichen Tetrabromtoluole und das Pentabromtoluol dar.

**Tribromtoluole.**

Das Tribromtoluol <sup>1)</sup> 1.2.3.5 wurde aus dem Diazoperbromide des Dibromorthotoluidins (Schmp. 45—46) durch Zersetzung mit Eisessig erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, farblosen Nadeln (Schmp. 52—53°), und giebt beim Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) ein Nitroprodukt, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 95—170° schmilzt.

Tribromtoluol 1.3.4.5 wird in derselben Weise aus Dibromparatoluidin (Schmp. 73°) erhalten. Es schmilzt bei 88—89°.

Tribromtoluol 1.2.4.5 entsteht ebenso aus Dibrommetatoluidin (Schmp. 74—75.5°). Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 111.2—112.8°.

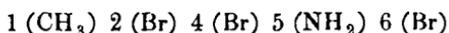
Tribromtoluol 1.2.5.6 wurde dargestellt aus Wroblewsky's Bromnitroorthotoluidin (nitriertes Bromorthotoluidin), (Schmp. 143°), welches die Constitution 1 (CH<sub>3</sub>) 2 (NH<sub>2</sub>) 3 (NO<sub>2</sub>) 5 (Br) hat. Es wurde in Dibromnitrotoluol 1(CH<sub>3</sub>) 2(Br) 3(NO<sub>2</sub>) 5(Br) (Schmp. 69.5—70.2°), verwandelt, dieses wurde mit Zinn und Salzsäure zu einem Amidoprodukt reducirt, das bei 72.5—73.1° schmilzt. Die Acetylverbindung (Schmp. 144—145), wurde längere Zeit mit Brom behandelt, in Wasser gelöst, stehen gelassen und so eine Tribromacetylverbindung (Schmp. 179—181°) erhalten, die nach achtstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge Tribromtoluidin (Schmp. 93 bis 94°) liefert. Das aus diesem dargestellte Tribromtoluol krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 58—59°. Es hat von den zwei möglichen Constitutionen 1.2.4.5 und 1.2.5.6 die letztere, da das Tribromtoluol 1.2.4.5 den Schmp. 111.2—112.8° hat. Es giebt mit Salpetersäure (1.520) ein Nitroprodukt, das bei 89—91° und nach Krystallisation aus Alkohol bei 91—91.4° schmilzt.

Tribromtoluol 1.2.3.4 wurde in ähnlicher Weise aus Metabrommetanitroparatoluidin erhalten. Wir stellten das Metabrommetanitroparabromtoluol, farblose Blättchen (Schmp. 62—63.6°),

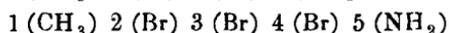
<sup>1)</sup> Die Stellung von CH<sub>3</sub> ist mit 1 bezeichnet.

dar und reducirten dieses mit Eisen und Essigsäure. Das Metabrom parabrommetatoluidin krystallisirt in langen, farblosen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 58—59°. Die Acetylverbindung (Schmp. 162—163°), erhalten durch 24stündiges Kochen mit Eisessig, wurde mit einer Lösung von Brom mehrere Tage behandelt. Das erhaltene Tribromacetoluid (Schmp. 171—173°) krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Tribromtoluidin (Schmp. 96—96.8°). Dieses giebt ein Tribromtoluol vom Schmp. 44.4—44.7° von der Constitution 1.2.3.4; Salpetersäure (1.520) führt es in ein Nitroprodukt über, das zuerst bei 97—98°, aber nach wiederholten Krystallisationen bei 106—107° schmilzt, es unterscheidet sich hierdurch genügend von dem bei 52—53° schmelzenden Tribromtoluol.

Tribromtoluol 1.2.4.6 entsteht aus Tribrommetatoluidin (Schmp. 100—101.6°, aus salzsaurem Metatoluidin und Brom) durch Entfernung der Amidgruppe. Es muss die Constitution



oder



haben, da es aus Dibrommetatoluidin (Schmp. 74—75.5°) von der Constitution 1(CH<sub>3</sub>) 2(Br) 4(Br) 5(NH<sub>2</sub>) erhalten werden kann. Das erhaltene Tribromtoluol schmilzt bei 66°, das Tribromtoluol 1.2.3.4 bei 44.4—44.7°. Seine Constitution ist daher 1.2.4.6 und die des Tribrommetatoluidins 1.2.4.5(NH<sub>2</sub>).6. Das Tribromtoluol giebt mit Salpetersäure (1.520) ein Dinitroprodukt, das aus Alkohol in farblosen Prismen oder quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 217—220° krystallisirt.

#### Tetrabromtoluole.

Tetrabromtoluol 1.2.3.4.6; Tetrabrommetatoluidin, das man durch Einwirkung von Bromwasser auf Metabrommetatoluidin (Schmp. 35—37°) als weissen, in Alkohol nicht sehr löslichen Niederschlag (Schmp. 223—224° nach Reinigung durch Krystallisation) erhält, wird durch Alkohol und salpetrige Säure in dieses Tetrabromtoluol (Schmp. 105—108°) übergeführt. Wir erhielten es ferner aus dem Diazoperbromid des Tribrommetatoluidins (Schmp. 100—101.6°) mit dem Schmelzpunkt 106.8—108°. Beim Nitriren giebt es ein bei 215—216° schmelzendes Produkt.

Tetrabromtoluol 1.2.3.5.6 schmilzt bei 116—117°, krystallisirt in weissen, feinen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln und giebt ein bei 213° schmelzendes Nitroprodukt. Es wird aus dem Diazo-

perbromid des Tribrommetatoluidins 1.2.3.5 (NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> vom Schmelzpunkt 93—94° dargestellt.

Tetrabromtoluol 1.2.3.4.5 krystallisirt in weissen, dünnen Nadeln (Schmp. 111—111.5°), sein Nitroprodukt schmilzt bei 212°. Es entsteht aus dem Diazoperbromid des Tribrommetatoluidins 1.2.3.4.5 (NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (Schmp. 96—96.8°).

### Pentabromtoluol

erhielten wir aus dem Diazoperbromid des Tetrabrommetatoluidins 1.2.3.4.5 (NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (Schmp. 223—224°). Es ist wenig löslich in Eisessig und Alkohol und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 283—285°. Dieser stimmt mit dem von M. Gustavson (Bull. soc. chim. [2] XXVIII, 347) gegebenen Schmelzpunkte des Pentabromtoluols (282—283°) überein, das er aus Toluol und Brom bei Gegenwart von Bromaluminium erhielt.

Wir fügen eine Tabelle der Schmelzpunkte der Tri- und Tetrabromtoluole sowie des Pentabromtoluols bei.

1	2	3	4	5	6	Schmelzpunkt	Nitroprodukt
C H <sub>3</sub>	Br	Br	Br			44.4—44.7°	106—107°
C H <sub>3</sub>	Br	Br		Br		52—53°	95—170°
C H <sub>3</sub>	Br	Br			Br	58—59°	91—91.4°
C H <sub>3</sub>	Br		Br	Br		111,2—112°	
C H <sub>3</sub>	Br		Br		Br	66°	217—220° (Dinitro)
C H <sub>3</sub>		Br	Br	Br		88—89°	
C H <sub>3</sub>	Br	Br	Br	Br		111—111.5°	212°
C H <sub>3</sub>	Br	Br	Br		Br	106.8—108°	215—216°
C H <sub>3</sub>	Br	Br		Br	Br	116—117°	213°
C H <sub>3</sub>	Br	Br	Br	Br	Br	283—285°	

Die Analysen obiger Verbindungen finden sich in dem *Journal of the Chemical Society*.