

Gebromte Nitro- und Dinitrokresole

XIX. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

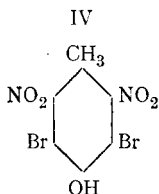
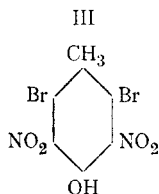
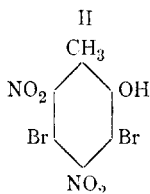
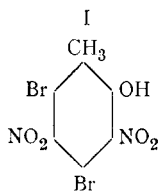
Moritz Kohn und Alma Segel

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Dezember 1925)

In der VI.² Mitteilung über Bromphenole ist von M. Kohn und M. Weißberg, das bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-Oxy-4,6-Dibrombenzols entstehende 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dinitro-4,6-Dibrombenzol (I) beschrieben worden. Im folgenden beschreiben wir einen Weg zur Darstellung eines dem genannten Dinitrokörper (I) isomeren Dibromdinitro-*o*-Kresols, in dem beide Nitrogruppen die *m*-Stellungen zum Hydroxyl einnehmen.

Wir führen zu dem Zweck das *o*-Kresol durch Bromierung mit zwei Molen Brom in das gewöhnliche Dibrom-*o*-Kresol, das 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrombenzol über, methylieren das letztere mit Kali und Dimethylsulfat und nitrieren den bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierenden Dibrom-*o*-Kresolmethyläther mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure. Der so entstehende Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3,5-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol), wird der Entmethylierung durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unterworfen, wobei das 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol (II) resultiert.



¹ XVIII. Mitteilung: Moritz Kohn und Severin Sussmann, Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole, vorgelegt in der Sitzung vom 15. Oktober 1925.

² Monatshefte, 45, p. 296 u. f.

In der VI. Mitteilung über Bromphenole ist ferner auch das durch Nitrierung des im hiesigen Laboratorium zuerst aufgefundenen 1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrombenzols entstehende 1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrom-3,5-Dinitrobenzol (III) beschrieben worden.

Zu einem isomeren Dibromdinitro-*p*-Kresol, welches beide Nitrogruppen in den *m*-Stellungen zum Hydroxyl enthält, gelangt man in der folgenden Weise:

p-Kresol wird durch Bromierung mit zwei Molen Brom in das gewöhnliche Dibrom-*p*-Kresol, das 1-Methyl-4-Oxy-3,5-Dibrombenzol umgewandelt, letzteres mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und der unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierende Dibrom-*p*-Kresolmethyläther mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch nitriert. Die Entmethylierung des so entstandenen Dibromdinitro-*p*-Kresolmethyläthers durch Kochen mit dem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch ergibt das 1-Methyl-4-Oxy-3,5-Dibrom-2,6-Dinitrobenzol (IV).

Sowohl das neue Dibromdinitro-*o*-Kresol (II) als auch das eben erwähnte Dibromdinitro-*p*-Kresol sind in reinem Zustande fast weiße, krystallisierte Körper.

Das von Zincke¹ entdeckte Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-2,3,5-Tribrombenzol) ist mit Kali und Dimethylsulfat ebenfalls glatt methylierbar. Der feste, unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare Methyläther verhält sich bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure abnormal. Man hätte erwarten müssen, daß eine Nitrogruppe in die freie 6-Stellung des Benzolkernes eintritt, da dieser Ort, der ja einer Methylgruppe wie auch einem Bromatom benachbart ist, für den Eintritt einer Nitrogruppe besonders begünstigt sein sollte. Die Reaktion verläuft indessen hier anders. Man erhält in schlechter Ausbeute ein intensiv gelbes, zur Bildung eines roten Alkalisalzes befähigtes Nitrierungsprodukt der Zusammensetzung $C_7H_5O_3NBr_2$. Der Körper ist also aus dem Tribrom-*p*-Kresolmethyläther durch Verseifung der Methoxylgruppe und gleichzeitigen Ersatz eines zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatoms durch die Nitrogruppe hervorgegangen. Das genannte Nitrierungsprodukt erweist sich übrigens identisch mit dem von Zincke² entdeckten Nitrodibrom-*p*-Kresol. Ein von uns nach Zincke's präzisen Angaben bereitetes Präparat zeigte genau den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt. Hingegen verhält sich der Dibrom-*m*-Kresolmethyläther, welcher aus dem Tribrom-*m*-Kresol durch Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat als unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare, krystallisierte Substanz erhalten werden kann, bei der Nitrierung normal: Die Nitrogruppe tritt in die *m*-Stellung zur

¹ Ann. 320; 205 (1900).

² Ann. 341; 311 (1905). Zincke hat nicht entschieden, ob sein Dibromnitro-*p*-Kresol das 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Methyl-4-Oxy-2,5-Dibrom-3-Nitrobenzol ist. Wie in der XVIII. Mitteilung M. Kohn und S. Sussmann dargelegt haben, ist Zincke's Dibromnitro-*p*-Kresol höchst wahrscheinlich das 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzol.

Methoxylgruppe; die Entmethylierung des so erhaltenen Nitrierungsproduktes mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch ergibt das 1-Methyl-2,4,6-Tribrom-3-Oxy-5-Nitrobenzol (V). Unsere Substanz erweist sich als identisch mit der von Blankσμα¹ vor einer Reihe von Jahren, allerdings auf wesentlich umständlicherem Wege, nämlich durch Bromierung des *m*-Nitro-*m*-Kresols, erhaltenen Verbindung.

Ebenso ist das Verhalten des in der III. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und A. Fink² beschriebenen Tribromanisols bei der Nitrierung ein völlig normales. Man erhält das Tribrom-*m*-Nitroanisol (1-Methoxy-2,4,6-Tribrom-3-Nitrobenzol) und die Entmethylierung des letzteren mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig ergibt das entsprechende Phenol, das 1-Oxy-2,4,6-Tribrom-3-Nitrobenzol (VI).



Dieses Tribromnitrophenol (VI) ist übrigens schon vor vielen Jahren von Lindner³ sowie von Dacomo⁴, später von Jackson und Koch⁵ beschrieben worden. Die Eigenschaften unserer Substanz lassen keinen Zweifel bezüglich ihrer Identität mit der von den genannten Chemikern früher auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

Dibrom-*o*-Kresol (1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrombenzol).

Das *o*-Kresol (1 Mol) wird in Eisessig gelöst und in Anwesenheit einer ganz kleinen Menge Eisenpulver mit zwei Molen in Eisessig gelösten Broms unter Kühlung versetzt, wobei vorteilhaft ein geringer Überschuß an Brom genommen wird. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden sich selbst überlassen und hierauf in einem dünnen Strahle unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen; das ausgefallene rohe Dibrom-*o*-Kresol wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, dann zusammengesmolzen, neuerlich durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und das noch nicht entfernte Wasser abgegossen. Man zerkleinert wiederum und stellt ins Vakuum über Schwefelsäure.

¹ Rec. trav. chim. 27; 31.

² Mon., 44, 176 u. f. (1923).

³ Berl. Ber., 18, 614.

⁴ Berl. Ber., 18, 1167.

⁵ Am., 21; 526.

Hierauf wird aus einem Fraktionierkölbchen unter gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 745 *mm* geht die Hauptmenge unter geringer Zersetzung zwischen 263 und 266° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer kompakten, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Während der Destillation entwickelt sich etwas Bromwasserstoff und im Kölbchen verbleibt ein teeriger Rückstand.

Dibrom-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3, 5-Dibrombenzol).

Das rohe Dibrom-*o*-Kresol wird mit Dimethylsulfat und Kali in der üblichen Weise methyliert, das Gemisch zum Schluß etwa eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stark alkalisch ist. Dann wird abgekühlt, worauf das Öl krystallinisch erstarrt. Man saugt ab, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und destilliert bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Barometerstande von 742 *mm* wurde ein Siedepunkt von 266 bis 269° (unkorr.) beobachtet. Beim Umkrystallisieren erstarrt die heiße alkoholische Lösung zu einem Brei dünner, weißer Nadeln, die in vakuumtrockenem Zustande den Schmelzpunkt 38° zeigen.

Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3, 5-Dibrom-4, 6-Dinitrobenzol).

4 g Dibrom-*o*-Kresolmethyläther werden in kleinen Anteilen unter Kühlung in 20 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen und 10 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Verwendet man kleinere Salpetersäuremengen, so fällt das Reaktionsprodukt beim Eingießen in Wasser ölig aus. Das braune Nitrierungsgemisch wird unter gutem Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei sich ein fester Körper abscheidet. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt zur Entfernung alkalilöslicher Anteile mit verdünnter Kalilauge so lange extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nahezu farblos erscheint. Hierauf wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei man weiße, körnige Krystalle erhält, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als flache Prismen erweisen. Schmelzpunkt 149 bis 151° (korr.). Die Reindarstellung dieser Substanz hat ursprünglich Schwierigkeiten bereitet. Solange nämlich kleinere Salpetersäuremengen benutzt wurden, als oben angegeben, lieferten die Analysen trotz wiederholten Umkrystallisierens stets zu kleine Stickstoffwerte, was offenbar auf eine geringe Beimengung von etwas Mononitroverbindung zurückzuführen ist. Auch der Schmelzpunkt dieser Bereitungen war tiefer als der oben angegebene. Die Analysen ergaben:

1. 4·745 *mg* Substanz lieferten 0·348 *cm*³ N bei 17° und 713 *mm*;
2. 5·225 *mg* » » 0·362 *cm*³ N » 17° » 720 *mm*.

Berechnet für C₈H₆O₅N₂Br₂: 7·57₀/₀ N;

gef.: 1. 8·10₀/₀ N; 2. 7·73₀/₀ N.

Dibromdinitro-*o*-Kresol
(1-Methyl-2-Oxy-3, 5-Dibrom-4, 6-Dinitrobenzol (II)).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Entmethylierung des nitrierten Äthers. Zu diesem Zwecke wird der Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und dazu bis zur Ausfällung eines in der Hitze wieder in Lösung gehenden Niederschlages rauchende Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Das Gemisch wird durch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden erhalten und während dieser Zeit noch etwas Bromwasserstoffsäure und Eisessig in kleinen Anteilen zufließen gelassen. Zur Prüfung, ob sich die Entmethylierung bereits vollständig abgespielt hat, wird eine Probe in Wasser gegossen und der Niederschlag auf seine Löslichkeit in warmem Alkali geprüft. Wenn kein unveränderter Äther mehr vorhanden ist, löst sich die Probe vollständig. Ist dies der Fall, so wird das ganze Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser gegossen, die Fällung abgesaugt, in warmer Kalilauge gelöst, aus der filtrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt, nach dem Absetzen abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das krystallinische Präparat zeigt unter dem Mikroskope weiße, rosettenähnliche Krystallgebilde. Der Schmelzpunkt ist 188° (korr.). Die Analysen ergaben:

1. 0·2019 *g* Substanz lieferten nach Carius 0·2127 *g* AgBr;
2. 8·72 *mg* » » 0·598 *cm*³ N bei 19° und 716 *mm*;
3. 8·80 *mg* » » 0·603 *cm*³ N » 19° » 716 *mm*.

Ber. für C₇H₄O₅N₂Br₂: 45·02% Br; 7·87% N;
gef.: 1. 44·83% Br; 2. 7·55% N; 3. 7·55% N.

Dibrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Dibrombenzol).

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt in derselben Weise wie die des Dibrom-*o*-Kresols. Beim Destillieren des Rohproduktes wurde ein Siedepunkt von 268 bis 271° (unkorr.) bei einem Barometerstand von 738 *mm* beobachtet. Das Destillat erstarrt in der Vorlage vollständig. Auch hier ist die Destillation von einer partiellen Zersetzung begleitet: Es tritt eine leichte Bromwasserstoffentwicklung auf und im Fraktionierkölbchen bleibt ein harzig-teeriger Rückstand.

Dibrom-*p*-Kresolmethyläther (1-Methyl-4-Methoxy-3, 5-Dibrombenzol).

Auch die Methylierung des Dibrom-*p*-Kresols verläuft wie die des Dibrom-*o*-Kresols, nur fällt der *p*-Äther ölig aus, muß daher mit Äther aufgenommen werden. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Dibrom-*p*-Kresolmethyläther destilliert. Es wurde ein Siedepunkt von 257 bis 261° (unkorr.) bei einem Barometerstande von 744 *mm* und einer von 262 bis 266° (unkorr.) bei einem Druck von 746 *mm* beobachtet. Es ist bisher nicht gelungen, diesen Äther in fester Form zu erhalten.

Dibromdinitro-*p*-Kresolmethyläther (1-Methyl-4-Methoxy-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol).

Der Dibrom-*p*-Kresolmethyläther wird genau so wie der des Dibrom-*o*-Kresols nitriert, wobei auch die Gewichtsmengen dieselben sind. Auch hier wird das rohe Nitrierungsprodukt mit verdünnter Alkalilauge extrahiert. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen, dünnen, weißen Nadeln und schmilzt bei 172° (korr.). Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

1. 0·2003 g Substanz lieferten nach Carius 0·2034 g AgBr;
 2. 0·2207 g » » 13·2 cm³ N bei 17° und 756 mm über 33⁰/₁₀ KOH.
- Ber. für C₈H₆O₅N₂Br₂: 43·22⁰/₁₀ Br; 7·57⁰/₁₀ N;
 gef.: 1. 43·22⁰/₁₀ Br; 7·00⁰/₁₀ N.

Dibromdinitro-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol).

Dieses freie Phenol wird aus dem Äther durch Entmethylierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig erhalten. Zum Unterschied von der im Vorangehenden geschilderten Darstellung des Dibromdinitro-*o*-Kresols wird hier zur Extraktion statt Kalilauge zweckmäßiger Natronlauge verwendet, da das Kaliumsalz schwerer löslich ist. Das Entmethylierungsprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 198° (korr.). Die weißen Prismen erscheinen unter dem Mikroskop als säulenförmige, spießige Krystallgebilde. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

1. 0·1544 g Substanz lieferten 10·5 cm³ N bei 22° und 757 mm (33⁰/₁₀ KOH).
 2. 9·695 mg » » 0·676 cm³ N » 21° » 710 mm;
 3. 10·086 mg » » 0·696 cm³ N » 21° » 710 mm.
- Ber. für C₇H₄O₅N₂Br₂: 7·87⁰/₁₀ N;
 gef.: 1. 7·71⁰/₁₀ N; 2. 7·56⁰/₁₀ N; 3. 7·43⁰/₁₀ N.

Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Tribrombenzol).

Wir haben es zweckmäßig gefunden, zuerst trockenes Dibrom-*p*-Kresol in derselben Weise darzustellen, wie dies im Vorangehenden für die Bereitung des trockenen Dibrom-*o*-Kresols beschrieben wurde. Das trockene Dibrom-*p*-Kresol wurde in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einem Mol ebenfalls in demselben Lösungsmittel gelösten Broms in Gegenwart einer Spur Eisenpulver versetzt. Das Gemisch, welches öfters umgeschüttelt und zur Verjagung des sich entwickelnden Bromwasserstoffes zeitweise gelinde erwärmt wird, bleibt 48 Stunden stehen. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes und Umkrystallisieren erhält man ein Präparat, das in reinem Zustande in Übereinstimmung mit den Angaben Zincke's (l. c.) bei 102° schmilzt.

Tribrom-*p*-Kresolmethyläther (1-Methyl-4-Methoxy-2, 3, 5-Tribrombenzol).

Dieser Körper wird in derselben Weise dargestellt, wie die Äther der Dibromkresole. Er ist fest. Beim Destillieren wurde ein

Siedepunkt von 311 bis 314° (unkorr.) bei einem Barometerstande von 748 *mm* und einer von 311 bis 313° (unkorr.) bei einem Druck von 744 *mm* beobachtet. Das Destillat erstarrt sofort vollständig und die alkoholische Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei langer, spießiger Nadeln vom Fp. 70°.

Nitrierung des Tribrom-*p*-Kresolmethyläthers.

Die Nitrierung wird in der Weise vorgenommen, daß auf 5 g Substanz 50 *cm*³ rauchende Salpetersäure verwendet werden. Man trägt den Tribrom-*p*-Kresolmethyläther in sehr kleinen Anteilen unter Kühlung und Umschütteln in die rauchende Salpetersäure ein. Nach erfolgter vollständiger Lösung läßt man das Gemisch etwa fünf Minuten stehen und gießt es sodann auf Eisstücke. Die bisweilen harzige Ausscheidung wird mit siedendem Alkohol aufgenommen und sodann der Alkohol nahezu völlig abdunsten gelassen. Das gelbe Rohprodukt wird in das rote Kalisalz übergeführt, letzteres von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreit und durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerlegt. Die Analysen der vakuumtrockenen, aus Alkohol und hierauf aus Ligroin-Petroläther umkrystallisierten Substanz ergaben:

1. 0·1633 g Substanz lieferten 0·1599 g CO₂ und 0·0253 g H₂O;
2. 0·1606 g » » 0·1577 g CO₂ » 0·0245 g H₂O;
3. 0·1386 g » » 5·60 *cm*³ N bei 18° und 760 *mm* (33%ige KOH).
4. 0·1720 g » » 7·1 *cm*³ N » 18° » 754 *mm* (33%ige KOH).

Ber. für C₇H₅O₃NBr₂: 27·10% C; 1·61% H; 4·52% O; N;

gef.: 1. 26·7% C, 1·73% H; 2. 26·78% C, 1·70% H; 3. 4·68% N;

4. 4·81% N.

Unsere Substanz zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Zum Vergleiche wurde diese Verbindung auch noch nach den Angaben von Zincke¹ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes Tribrom-*p*-Kresol dargestellt. Der Schmelzpunkt der umkrystallisierten vakuumtrockenen Substanz ist 119 bis 120°. Der Mischschmelzpunkt dieses Körpers und des durch Nitrierung des Tribrom-*p*-Kresolmethyläthers entstandenen Nitrokörpers weist keinerlei Depression auf. Nach Zincke ist der Fp. 124°.

Tribrom-*m*-Kresolmethyläther (1-Methyl-3-Methoxy-2, 4, 6-Tribrombenzol).

Tribrom-*m*-Kresol wird dargestellt, indem in Eisessig gelöstes *m*-Kresol mit einer Lösung von drei Molen Brom in Eisessig in kleinen Anteilen versetzt wird. Nach 2 Stunden gießt man das Gemisch in Wasser, saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und methyliert das Rohprodukt mit Kali und Dimethylsulfat. Der fest aus-

¹ Ann., 341, p. 311 (1905).

gefallene Äther wird aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf destilliert. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei weißer, dünner, nadeliger Krystalle, die nach dem Trocknen bei 78° (korr.) schmelzen. Es wurde ein Siedepunkt von 308 bis 311° (unkorr.) bei 748 *mm* Druck beobachtet.

Tribromnitro-*m*-Kresolmethyläther (1-Methyl-3-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-5-Nitrobenzol).

Beim Nitrieren des Tribrom-*m*-Kresolmethyläthers verwendet man 20 *cm*³ rauchende Salpetersäure auf 3 *g* Substanz; im übrigen verläuft die Nitrierung wie bei den anderen Methyläthern. Auch hier bedient man sich zur Befreiung des Reaktionsproduktes von alkalilöslichen Anteilen der Extraktion mit verdünnter Lauge. Das Nitroprodukt krystallisiert aus Alkohol in prismatischen, anscheinend vierkantigen Krystallen und schmilzt in vakuumtrockenem Zustande bei 127° (korr.). Die Analyse ergab:

0·1520 *g* Substanz lieferten 5·1 *cm*³ N bei 22° und 750 *mm* (33 $\frac{0}{10}$ ige KOH).

Ber. für C₈H₆O₃NBr₃: 3·46 $\frac{0}{10}$ N;

gef.: 3·77 $\frac{0}{10}$ N.

Tribromnitro-*m*-Kresol (1-Methyl-3-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

Dieses Phenol wird durch Entmethylierung des zugehörigen Methyläthers mit Bromwasserstoff und Eisessig in der üblichen Weise erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper nach dem Trocknen bei 151 bis 152°. Unter dem Mikroskop sieht man rhomboederähnliche Gebilde. Die Analysen ergaben:

1. 0·2045 *g* Substanz lieferten nach Carius 0·2967 *g* AgBr;

2. 0·1610 *g* » » 5·25 *cm*³ N bei 22° und 751 *mm* (33 $\frac{0}{10}$ ige KOH).

Ber. für C₇H₄O₃NBr₃: 61·52 $\frac{0}{10}$ Br; 3·58 $\frac{0}{10}$ N;

gef.: 61·74 $\frac{0}{10}$ Br; 2. 3·67 $\frac{0}{10}$ N.

Blanksma¹ gibt den Fp. 152° an.

Tribromanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrombenzol).

Die Darstellung erfolgt durch Methylierung des gewöhnlichen 2, 4, 6-Tribromphenols nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink.² Der Methyläther krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren bei 87°.

¹ Rec. trav. chim., 27, p. 31.

² A. a. O.

Tribromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

3 g des reinen getrockneten Tribromanisols werden in kleinen Anteilen in 10 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen. Beim Eingießen in Wasser fällt der Nitrokörper in guter Ausbeute und krystallisiert aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er feine, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 82°. Die Analysen ergaben:

1. 0·1983 g Substanz lieferten nach Carius 0·2856 g AgBr;
 2. 0·2170 g > > 6·75 cm^3 N bei 15° und 760 mm (33 $\frac{0}{10}$ ige KOH).
- Ber. für: $C_7H_4O_3NBr_3$: 61·52 $\frac{0}{10}$ Br; 3·59 $\frac{0}{10}$ N;
gef.: 61·29 $\frac{0}{10}$ Br; 3·65 $\frac{0}{10}$ N.

Tribromnitrophenol (1-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

Durch Entmethylierung des Tribromnitroanisols mit Bromwasserstoff und Eisessig wird das entsprechende freie Phenol erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 86 bis 88°. Lindner¹ gibt den Schmelzpunkt 85°, Daccomo² 89°, Jackson und Koch³ geben 90° an.

¹ Berl. Ber., 18, p. 614.

² Berl. Ber., 18, 1167.

³ Am., 21; p. 526.
