

Dehalogenierungen von Bromphenolen

XXIV. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Julius Pfeifer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

In der XXII. Mitteilung über Bromphenole ist von Moritz Kohn und J. Sußmann mitgeteilt worden, daß das 2-Chlor-4,6-dibromphenol beim Kochen mit Zinkstaub in einer Eisessiglösung eine partielle Entbromung erfährt, indem ein zum Hydroxyl orthoständiges Bromatom gegen Wasserstoff ersetzt wird. Denn das Entbromungsprodukt wurde als *o*-Chlor-*p*-bromphenol erkannt.

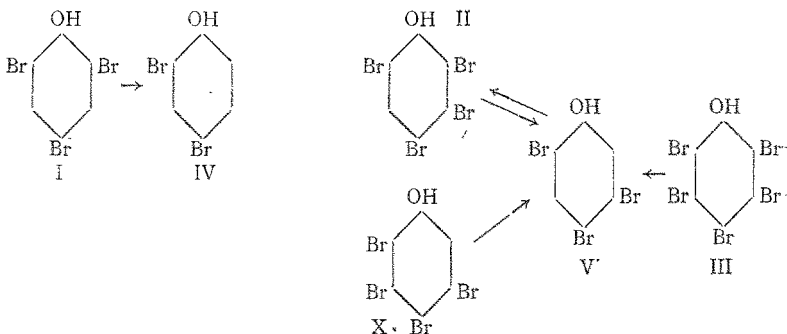
Die Dehalogenierung von Halogenphenolen durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator ist, wie wir bei der Durchsicht der Literatur uns zu überzeugen Gelegenheit hatten, schon vor einigen Jahren von Kelber¹ in alkalischer Lösung studiert worden. Unter den von Kelber eingehaltenen Versuchsbedingungen, bei Anwendung alkalischer Lösungen und in Gegenwart von Nickel als Katalysator, tritt aber im Gegensatz zu den Beobachtungen von M. Kohn und J. Sußmann gerade das zum Hydroxyl *p*-ständige Halogenatom bei der Reduktion zuerst aus.

Die Kelber'schen Ergebnisse lehren also, daß gerade jenes Halogenatom, welches bei der Halogenierung des Phenols zuerst eintritt — nämlich das *p*-ständige — bei der Dehalogenierung auch zuerst austritt.

Von M. Kohn und J. Sußmann ist nur der Entbromungsvorgang eines einzigen Halogensubstitutionsproduktes des Phenols, des 2-Chlor-4,6-dibromphenols, aufgeklärt worden.

Es erschien uns nunmehr erforderlich, an die systematische Untersuchung dieses Gebietes heranzutreten. In den folgenden Ausführungen werden wir zunächst über die Entbromung der Bromsubstitutionsprodukte des Phenols, und zwar des gewöhnlichen 2,4,6-Tribromphenols (I), des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und des Pentabromphenols (III).

¹ Berl. Ber. 54, 2255 (1924).



berichten.

Unsere Versuche haben ergeben, daß am energischsten und raschesten das Pentabromphenol (III) beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig angegriffen wird. Langsamer erfolgt bereits die Entbromung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und am schwersten wird das Tribromphenol (I) angegriffen.

Je stärker demnach das Molekül mit Bromatomen beladen ist, um so leichter erfolgt die Entbromung.

Aus dem Tribromphenol (I) haben wir ein bei 243 bis 246° unter einem Druck von 740 *mm* siedendes, krystallinisch erstarrendes Dibromphenol erhalten. Auf Grund seiner Bildung kann letzteres entweder das 2,4- oder das 2,6-Dibromphenol sein. Die Nitrierung gestattet die Entscheidung dieser Frage.

Aus dem 2,6-Dibromphenol müßte bei der Nitrierung das 2,6-Dibrom-4-nitrophenol vom Fp. 141°, aus dem 2,4-Dibromphenol (IV) das 2,4-Dibrom-6-nitrophenol vom Fp. 118·5° entstehen.

Bei der Einwirkung von farbloser Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht jedoch aus unserem Dibromphenol ein gelbes Dibromnitrophenol vom Schmelzpunkte 118·5°, also das *o*-Nitro-*o*-brom-*p*-bromphenol.

Unser Dibromphenol ist nach diesen Darlegungen das 2,4-Dibromphenol (IV). Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit den bereits mitgeteilten Beobachtungen von M. Kohn und J. J. Sußmann beim 2-Chlor-4,6-dibromphenol. Auch im Falle des Tribromphenols ist das zum Hydroxyl orthoständige Bromatom leichter gegen Wasserstoff austauschbar als das paraständige.

Das Pentabromphenol (III) wird von Zinkstaub in einer Eisessiglösung sehr heftig angegriffen. Wie im experimentellen Teil näher gezeigt werden wird, reicht eine Einwirkungsdauer von wenigen Minuten bereits aus, um den Austritt zweier Bromatome zu bewirken.

Das so entstehende Tribromphenol wurde mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, der Methyläther (Fp. 105°) destilliert bei 306 bis 309° (unkorr.) unzersetzt. Aus dem reinen Anisol wurde

durch Entmethylierung (durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig) das entsprechende neue Tribromphenol vom Schmelzpunkte 79° in analysenreiner Form gewonnen.

Wir werden im folgenden den Nachweis erbringen, daß das von uns entdeckte und nunmehr auch leicht zugängliche Tribromphenol das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol (V) ist.

Die Entbromung des Pentabromphenols durch Zinkstaub in Eisessiglösung lehrt somit, daß zwei zueinander paraständige Bromatome aus dem Molekül des Pentabromphenols ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden sind. Auch beim Pentabromphenol bleibt bei unserer Arbeitsweise im Gegensatz zu den bereits zitierten Beobachtungen Kelber's über die Dehalogenierung der Halogenphenole das zum Hydroxyl paraständige Bromatom unangegriffen. Hingegen hatten die Untersuchungen von M. Kohn und seinen Mitarbeitern über die Entbromung von Halogenphenolen durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol zu dem Ergebnis geführt, daß gerade zwei zueinander metaständige Bromatome sich hier als besonders leicht gegen Wasserstoff austauschbar erweisen.

Der Nachweis, daß das bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion aus dem Pentabromphenol hervorgehende neue Tribromphenol das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol ist, ist von uns auf dem folgenden Wege geführt worden: Unser neues Tribromphenol (V), welches übrigens, wie später noch des näheren dargelegt werden wird, auch aus dem 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht, nimmt bei der Bromierung in kalter Eisessiglösung nur ein Bromatom auf unter Bildung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II). Unser neues Tribromphenol kann demnach nur ein zum Hydroxyl ortho- oder paraständiges Wasserstoffatom enthalten, welches bei der Bromierung durch Brom substituiert werden kann. Von den beiden, aus dem Pentabromphenol unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgetretenen Bromatomen muß daher das eine ein zum Hydroxyl *m*-ständiges, das zweite ein zum Hydroxyl *o*- oder *p*-ständiges sein. Das aus unserem neuen Tribromphenol entstehende Bromierungsprodukt ist das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II). Dieser Nachweis ist nicht nur durch die vollständige Analyse und den mit den Literaturangaben übereinstimmenden Schmelzpunkt erbracht worden, sondern findet überdies seine Bestätigung darin, daß das auf dem genannten Wege gewonnene 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure reines Tribromchinon in Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann¹ gibt.

Unser neues Tribromanisol geht bei der Nitrierung, auch bei Anwendung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nur in ein Mononitroderivat über,

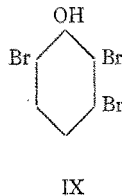
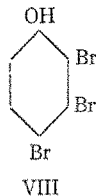
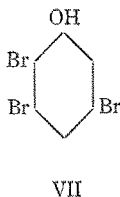
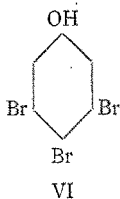
¹ Monatshefte für Chemie 46, 579 (1925).

-dessen Entmethylierung durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Tribromnitrophenol vom Fp. 122° gibt.

Die Theorie läßt die Existenz der folgenden sechs isomeren Tribromphenole

1. des gewöhnlichen 2, 4, 6-Tribromphenols (I), Fp. 92°,
2. » 3, 4, 5-Tribromphenols (VI), Fp. 129°,
3. » 2, 3, 5- » (VII), Fp. 94 bis 95°,
4. » 2, 3, 4- » (VIII), Fp. 78°,
5. » 3, 4, 6- » (V),
6. » 2, 3, 6- » (IX),

voraussehen.



1. Dem 2, 4, 6-Tribromphenol (Fp. 92°) entspricht das 2, 4, 6-Tribromanisol vom Fp. 86° (nach Kohn und Fink¹), welches bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von M. Kohn und S. Straßmann² das 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-dinitroanisol (Fp. 148°) liefert.

2. Das 3, 4, 5-Tribromphenol (VI), Fp. 129°, ist von M. Kohn und G. Soltesz³ vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium dargestellt und genau beschrieben worden.

Sein Anisol (Fp. 91 bis 94°) gibt bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz³ das 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-dinitroanisol vom Schmelzpunkt 127°.

3. Das 2, 3, 5-Tribromphenol (VII), (Fp. 94°), ist von Bamberger und Kraus⁴ im Jahre 1906 entdeckt worden. Die genannten Chemiker hatten jedoch nur eine gerade für die Analyse ausreichende Menge ihres 2, 3, 5-Tribromphenols zur Verfügung, so daß sie auf die Darstellung von Derivaten verzichten mußten. Dies ist jedoch unterdessen durch eine, im hiesigen Laboratorium ausgeführte, bisher noch unveröffentlichte Arbeit von M. Kohn und H. Karlin geschehen. M. Kohn und H. Karlin konnten das Bamberger-Kraus'sche Tribromphenol auf einem ganz anderen

¹ Monatshefte für Chemie 44, 183 (1923).

² » » » 45, 601 (1924).

³ » » » 46, 247 (1925).

⁴ Berliner Berichte 39, 4251 (1906).

Wege wie seine Entdecker erhalten. M. Kohn und H. Karlin finden den Fp. 94 bis 95°. Das Anisol (Fp. 82°) wurde von M. Kohn und H. Karlin durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in das 2,3,5-Tribrom-4,6-dinitroanisol (Fp. 140 bis 141°) übergeführt.

Bekanntlich wird das 2,4,6-Tribromphenol (I) von überschüssigem Brom in Eisessig überhaupt nicht angegriffen, während VI und VII mit überschüssigem Brom Pentabromphenol liefern müssen. Da, wie wir im Vorangehenden bereits darzulegen Gelegenheit hatten, unser neues Tribromphenol (V) nur ein Bromatom aufnimmt unter glatter Bildung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und überdies das Anisol unseres neuen Tribromphenols mit Salpeter-Schwefelsäure nur ein Mononitroderivat gibt, ist unser neues Tribromphenol zweifellos verschieden von I, VI und VII.

Dieser Schluß wird aber auch noch dadurch in wertvoller Weise bestätigt, daß der Schmelzpunkt unseres neuen Tribromphenols (Fp. 79°) und seines Anisols (Fp. 105°), wie aus dem Vergleich mit den Schmelzpunkten von I, VI und VII und den Schmelzpunkten der dazu gehörigen Anisole (86°, 91 bis 94°, 82°) hervorgeht, die Identität unseres neuen Tribromphenols mit I, VI und VII ebenfalls vollkommen ausschließt.¹

4. Das 2,3,4-Tribromphenol (VIII) ist ebenfalls im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden. M. Kohn und S. Straßmann² haben die vorsichtige Bromierung des *m*-Bromphenols vorgenommen und dabei die Entstehung eines neuen Tribromphenols (VIII), (Fp. 78°), beobachtet. Das dazu gehörige Anisol (Fp. 67°) gibt bei der Nitrierung ein Nitroanisol vom Schmelzpunkte 109° und die Entmethylierung des letzteren ein Tribromnitrophenol vom Schmelzpunkte 120 bis 121°.

In einer Arbeit von M. Kohn und S. Sußmann³ ist später gezeigt worden, daß das Bromierungsprodukt des *m*-Bromphenols das 2,3,4-Tribromphenol ist und das Kohn-Straßmann'sche Nitroanisol identisch mit dem von Jackson und Fiske⁴ entdeckten 2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol ist. Aus dem Vergleich des Schmelzpunktes unseres Tribromanisols und unseres Tribromnitroanisols mit den entsprechenden Verbindungen aus den Arbeiten von M. Kohn und S. Straßmann und M. Kohn und S. Sußmann

¹ Die Tatsache, daß das gleiche Tribromphenol, sowohl bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion des Pentabromphenols wie auch des 2,3,4,6-Tetrabromphenols entsteht, würde wohl die Identität mit VI und VII ausschließen. Wir haben aber auch den von vornherein nicht wahrscheinlichen, aber immerhin möglichen Fall im Auge behalten, daß beim Kochen des Tetrabromphenols mit Zinkstaub und Eisessig unter dem Einfluß der Bromzink-Eisessiglösung durch molekulare Umlagerung ein Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl wandern könnte.

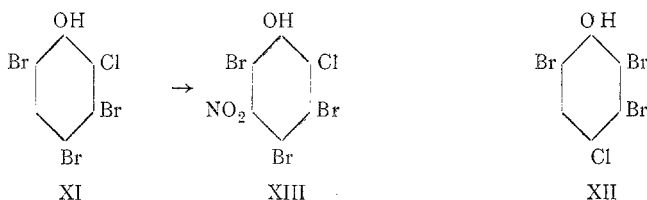
² Monatshefte für Chemie, 45, 602 und 603 (1924).

³ » » » 46, 575 (1925).

⁴ Zentralblatt, 1903 (II.), 355 und Americ. Chem. J. 30, 53 bis 82.

geht demnach mit aller Bestimmtheit die Verschiedenheit unseres Tribromphenols vom 2,3,4-Tribromphenol hervor. Es bleibt daher nur mehr zu entscheiden, ob unser Tribromphenol V oder IX ist. Zur Lösung dieser Frage haben wir die Chlorierung mit einem Mol Chlor herangezogen. Aus V müßte bei der Chlorierung das 3,4,6-Tribrom-2-chlorphenol (XI), aus IX das 2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol (XII) entstehen.

Unser neues Tribromphenol (V) nimmt bei der Chlorierung mit einem Mol Chlor ein Chloratom auf. Das Tribromchlorphenol (XI) wurde von uns methyliert (Fp. des Anisols 82°), benzyliert (Fp. des Benzoylderivats 137°), der Methyläther nitriert (Fp. des Nitroanisols 114°). Die Entmethylierung ergibt ein Tribromchlornitrophenol (XIII) vom Schmelzpunkt 156°.



Das Tribrom-*p*-chlorphenol (XII) ist aber in der XV. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und A. Rosenfeld¹ bereits beschrieben worden. Es ist von den genannten Autoren durch Umlagerung des *p*-Chlor-dibromphenolbroms mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden. Das Kohn-Rosenfeld'sche 2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol (XII) erweist sich jedoch bestimmt als verschieden von dem Chlorierungsprodukt unseres Tribromphenols (XI).

Denn das Benzoylderivat des *p*-Chlortribromphenols schmilzt nach den Angaben von Kohn und Rosenfeld bei 154° (korr.).

Unser neues Tribromphenol ist demnach das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol und verdankt seine Entstehung dem Austritt zweier zu einander paraständiger Bromatome aus dem Molekül des Pentabromphenols.

Den vorangehenden Ausführungen ist zu entnehmen, daß der von uns geführte Strukturnachweis ein völlig lückenloser ist und nur ermöglicht wurde durch die Benutzung der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten.

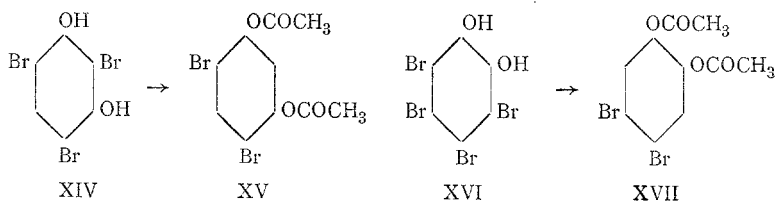
Manche Ergebnisse in den Arbeiten unserer Vorgänger, wie die Darstellung isomerer Chlorbromphenole können beim Leser bisweilen den Eindruck erwecken, daß es sich hier nur um die Erweiterung des Tatsachenmaterials und die Vervollständigung der Systematik gehandelt hat. Die Ermittlung der Stellung der Bromatome in dem von uns entdeckten Tribromphenol bietet aber

¹ Monatshefte für Chemie. 46, 109 (1925).

wiederum ein Beispiel dafür, daß die in den vorangehenden Abhandlungen niedergelegten Resultate sich auch für die Lösung von Strukturfragen als unentbehrlich erwiesen haben.

Das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wesentlich leichter angegriffen als das 2,4,6-Tribromphenol, aber doch langsamer als das Pentabromphenol. Auch verläuft die Umsetzung des Tetrabromphenols mit dem Zinkstaub-Eisessiggemisch viel ruhiger wie die gleiche Reaktion beim Pentabromphenol. Wir haben für die Entbromung des Tetrabromphenols eine Erhitzungsdauer von 15 Minuten als völlig ausreichend gefunden. Das Entbromungsprodukt zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des 3,4,6-Tribromphenols, der daraus gewonnene Methyläther den richtigen Siedepunkt und den richtigen Fp. des 3,4,6-Tribromanisols. Das Nitrierungsprodukt des so gewonnenen Methyläthers zeigt ebenfalls den im Vorangehenden bereits angegebenen Schmelzpunkt. Überdies wurde durch eine Reihe von Analysen die richtige Zusammensetzung der von der Entbromung des Tetrabromphenols herstammenden Produkte dargetan. Das 3,4,6-Tribromphenol (V) geht somit aus dem Tetrabromphenol (II) dadurch hervor, daß eines der beiden zum Hydroxyl orthoständigen Bromatome, und zwar das in der Stellung 2 befindliche, gegen Wasserstoff ersetzt wird. Man wird daher zu dem Schlusse geführt, daß bei der Entbromung des Pentabromphenols durch Zinkstaub und Eisessig entweder zuerst durch Austritt eines zum Hydroxyl metaständigen Bromatoms das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) als Zwischenprodukt oder durch Austritt eines zum Hydroxyl orthoständigen Bromatoms das 2,3,4,5-Tetrabromphenol (X) als Zwischenprodukt gebildet wird. Eines der beiden Tetrabromphenole II oder X verliert ein weiteres Bromatom, indem das 3,4,6-Tribromphenol entsteht.

Wir können schließlich noch über Versuche mit dem Tribromresorcin (XIV) und dem Tetrabrombrenzcatechin (XVI) berichten.



In den zuletzt erwähnten beiden Fällen haben wir bei der Entbromung an Stelle des Eisessigs uns des Essigsäureanhydrids bedient, welches nur mit einer ganz geringen Eisessigmenge vermischt wurde. Dadurch hat sich uns die Möglichkeit gegeben, die

Entbromungsprodukte in Form der Acetylderivate zu fassen. Das Tribromresorcïn verliert beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Eisessigmengen glatt ein Bromatom. Das Reaktionsprodukt ist, wie die Analysen lehren, ein Diacetat eines Dibromresorcins.

Das Tetrabrombrenzkatechin gibt bei der gleichen Behandlungsart zwei Bromatome ab; man erhält ein Dibrombrenzkatechindiacetat.

Nach den bei Tri-, Tetra- und Pentabromphenol erzielten Ergebnissen sind wir genötigt, das Entbromungsprodukt des Tribromresorcins als das 4,6-Dibromresorcindiacetat (XV), das Entbromungsprodukt des Tetrabrombrenzkatechins als das 4,5-Dibrombrenzkatechindiacetat (XVII) aufzufassen.

Weitere Untersuchungen, durch welche die Richtigkeit unserer Annahme geprüft werden wird, sind bereits im Gange.

Bildung des 2,4-Dibromphenols (IV) durch Reduktion des 2,4,6-Tribromphenols (II) mit Zinkstaub und Eisessig.

Das erforderliche Tribromphenol wird folgendermaßen hergestellt:

45 g Phenol werden in einer Stöpselflasche durch Schütteln mit Wasser fein verteilt und durch Zugabe einer Lösung von 75 cm^3 Brom und 200 g Bromkalium in Wasser bromiert. Man saugt das ausgeschiedene Tribromphenol ab und wäscht es mit Wasser gründlich auf dem Filter aus. Das Tribromphenol wird mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkstaub und der vierfachen Menge Eisessig unter Rückfluß 97 Minuten gekocht. Die heiße Eisessiglösung wird in viel Wasser hineinfltriert, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand destilliert. Es geht unter einem Druck von 740 mm ein bei 243 bis 246° ziemlich unzersetzt destillierendes Öl über, welches aber bald erstarrt. Die Ausbeute an reinem 2,4-Dibromphenol betrug 60%.

I. 0·2896 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·4299 g AgBr;
 II. 0·2401 g » » » » » » 0·3560 g AgBr.

Gefunden: I. 63·18% Br; II. 63·09% Br.

Berechnet für $C_6H_4OBr_2$: 63·46% Br.

20 g des Dibromphenols werden in einem Weithalskolben mit Kalilauge und Dimethylsulfat unter Rückfluß zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Produkt wird mit 20%iger Kalilauge verrieben, gut nachgewaschen und nach dem Trocknen destilliert. (Siedepunkt bei 744 mm 258 bis 262° uncorr.) Eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe zeigt den Schmelzpunkt 62 bis 64°.

- I. 5·018 *mg* Substanz lieferten 5·880 *mg* CO₂ und 1·07 *mg* H₂O;
 II. 4·309 *mg* » » 2·560 *mg* Halogen;
 III. 0·2951 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·4159 *g* AgBr;
 IV. 0·3481 *g* » » » Zeisel 0·3026 *g* AgJ.

Gefunden: I. 31·96⁰/₁₀ C, 2·38⁰/₁₀ H; II. 59·41⁰/₁₀ Br; III. 59·97⁰/₁₀ Br;
 IV. 11·48⁰/₁₀ OCH₃.

Berechnet für C₇H₆OBr₂: 31·59⁰/₁₀ C, 2·27⁰/₁₀ H, 60·12⁰/₁₀ Br, 11·66⁰/₁₀ OCH₃.

10 *g* des reinen 2,4-Dibromphenols werden in einer Stöpsel-
 flasche mit verdünnter Lauge übergossen und unter Hinzufügen
 von Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch des
 Benzoylchlorids völlig verschwunden ist. Das Rohprodukt wird ab-
 gesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.
 Schöne weiße prismatische Fäden vom Schmelzpunkt 92°.

- I. 5·041 *mg* Substanz lieferten 8·185 *mg* CO₂ und 1·05 *mg* H₂O;
 II. 4·434 *mg* » » 1·971 *mg* Halogen;
 III. 0·2945 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·3095 *g* AgBr.

Gefunden: I. 44·28⁰/₁₀ C, 2·33⁰/₁₀ H; II. 44·45⁰/₁₀ Br; III. 44·73⁰/₁₀ Br.

Berechnet für C₁₃H₈O₂Br₂: 43·83⁰/₁₀ C, 2·26⁰/₁₀ H, 44·91⁰/₁₀ Br.

2,4-Dibrom-6-nitrophenol, dargestellt durch Nitrierung des 2,4-Dibromphenols.

Die Nitrierung wird hier am zweckmäßigsten durch Versetzen
 der Eisessiglösung des 2,4-Dibromphenols mit farbloser Salpeter-
 säure vorgenommen. Man gießt in Wasser, saugt das Produkt ab
 und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 118·5°.

- I. 5·029 *mg* Substanz lieferten 4·570 *mg* CO₂ und 0·52 *mg* H₂O;
 II. 3·820 *mg* » » 0·159 *cm*³ N bei 19° und 723 *mm*;
 III. 4·385 *mg* » » 2·380 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 24·78⁰/₁₀ C, 1·15⁰/₁₀ H; II. 4·62⁰/₁₀ N; III. 54·28⁰/₁₀ Br.

Berechnet für C₆H₃O₃NBr₂: 24·25⁰/₁₀ C, 1·01⁰/₁₀ H, 4·71⁰/₁₀ N, 53·85⁰/₁₀ Br.

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform dieser Sub-
 stanz folgendes mit:

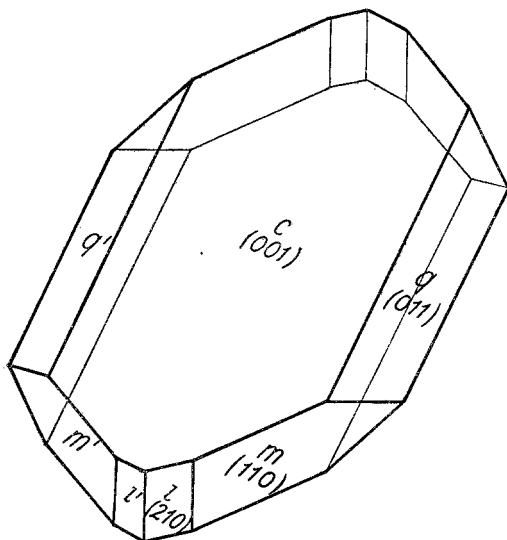
Die mir übergebenen Krystalle unterschieden sich von den, von Körner dar-
 gestellten und von A. Arzruni (Zs. Kryst. I, 436, 1877) gemessenen durch ihre
 tafelige Ausbildung nach *c* (001). Siehe Figur. Von Flächen waren vertreten: *c* (001),
q (011), *m* (110), *l* (210).

Die Messungen stimmen mit den, aus dem Achsenverhältnis Arzruni's unter
 Vertauschung der Achsen *a* und *c* berechneten Positionswinkeln ziemlich gut überein;
 da die Krystalle sehr klein waren, so sind die Differenzen um so weniger auffallend,
 als auch Arzruni's Messungen ähnliche Abweichungen vom gerechneten Werte
 ergaben.

$\mu = 180 - \beta$ berechnet sich aus meinen Messungen im Mittel zu $65^\circ 31'$, nach Arzruni zu $65^\circ 23'$.

Eine Neuberechnung des Achsenverhältnisses erscheint unnötig, das Arzruni'sche kann als richtig gelten.

| Fläche | Symbol | gemessen φ | Hlawatsch ρ | berechnet Arzruni | | Anzahl |
|----------|--------|-----------------------|---------------------|-------------------|---------|--------|
| | | | | φ | ρ | |
| <i>c</i> | 001 | 90° 01 | 90° 08 | 90° | 90° | 10 |
| <i>q</i> | 011 | 61 41·4 | 89 59 | 61 44·5 | 90 | 15 |
| <i>m</i> | 110 | 23 40 | 48 40·9 | 23 58·6 | 48 25·8 | 10 |
| <i>l</i> | 210 | 40 53 | 34 43·5 | 41 39·2 | 34 34·9 | 6 |



2 Nitro-4, 6-Dibromphenol.

Die Krystalle sind also identisch mit den früher dargestellten.

Die optischen Eigenschaften stimmen im allgemeinen ebenfalls überein, doch scheint die Angabe Arzruni's, daß die Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene liege, falsch zu sein, der Verfasser fand sie in der Symmetrieebene liegend.

Durch *c* sieht man im konvergenten Lichte Ringe, die auf eine außerhalb des Gesichtsfeldes liegende, optische Achse schließen lassen, dieselbe würde im spitzen Winkel β liegen. In der Längsrichtung liegt bei den Blättchen nach *c* die Richtung der kleineren Lichtbrechung, dieselbe dürfte auch der spitzen Bissektrix entsprechen. Pleochroismus merklich, Schwingungen parallel der Längsrichtung blaßgelb, senkrecht dazu schwefelgelb.

Verbesserte Darstellung des Pentabromphenols (III).

In den früheren Arbeiten von M. Kohn und G. Dömötör,¹ sowie von M. Kohn und A. Zandmann² war die Verwendung von Eisenpulver als Katalysator bei der Darstellung Brom enthaltender Pentahalogenphenole an Stelle des früher für den gleichen Zweck benutzten Aluminiums empfohlen worden. Wir haben uns nun überzeugt, daß man bei der Darstellung des Pentabromphenols mittels der Eisenmethode mit weit geringeren Brommengen das Auslangen findet, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet. Dadurch wird nicht nur eine wesentliche Verbilligung, sondern auch eine beträchtliche Abkürzung der Arbeitsdauer ermöglicht. Wir haben stets in der folgenden Weise gearbeitet:

20 g reines geschmolzenes Phenol läßt man in einer geräumigen, trockenen Porzellanschale erstarren und fügt nun langsam 34 cm³ (etwas mehr als drei Mole) Brom hinzu. Um ein Verspritzen des Phenols durch die überaus stürmisch verlaufende Reaktion zu vermeiden, läßt man das Brom in kleinen Anteilen vom Rande der Schale her zufließen, die man dabei langsam dreht. Sobald die 34 cm³ hinzugegeben sind, umspült man ununterbrochen die Schale mit einer schwach leuchtenden Flamme, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, fügt man eine Messerspitze feinsten Eisenpulvers hinzu und gießt in die noch warme Schale weitere 68 cm³ Brom in zwei Anteilen rasch hinzu. Nach dem Eintragen des ersten Anteils wird wieder etwas Eisenpulver zugegeben. Es tritt eine sehr energische Reaktion ein. Dabei muß unter gutem Abzug gearbeitet werden, um durch die starke Entwicklung von Bromwasserstoff und von Bromdämpfen nicht belästigt zu werden. Nun erhitzt man ziemlich vorsichtig durch Umspülen mit einer schwach leuchtenden Flamme, um die Hauptmenge des überschüssigen Broms nach beendeter Reaktion zu verjagen. Wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, läßt man die Schale erkalten und übergießt das Rohprodukt mit ungefähr 150 cm³ konzentrierter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Man erhitzt zunächst auf dem Wasserbade bis zur Loslösung des kompakten Kuchens von der Wand, verreibt in einer Reibschale zu einem möglichst feinen Brei und digeriert eine halbe Stunde lang mit der Säure auf dem siedenden Wasserbad. Die erhaltene feinpulverige Substanz wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser gut ausgewaschen, um das Brom und Eisenbromid vollständig zu entfernen. Ein kleiner Teil wurde für die Schmelzpunktbestimmung aus Eisessig umkrystallisiert, nachher im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Fp. 224°.

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 212 (1926).

² » » » 47, 367 (1926).

Entbromung des Pentabromphenols (III) mit Zinkstaub und Eisessig zum 3, 4, 6-Tribromphenol (V).

Für die Entbromung bringt man in einen geräumigen Kolben 150 g rohes, gut gepulvertes Pentabromphenol, fügt 800 cm^3 Eisessig und 150 g Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit einem Kühler. Man erwärmt vorsichtig unter fortwährendem Schütteln, um die Reaktion in Gang zu bringen. Es besteht bei allzu heftiger Umsetzung die Gefahr, daß ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wird. Um dies zu vermeiden, muß einerseits ein großer Kolben verwendet, anderseits, wenn nötig, die Wand des Kolbens mit einem nassen Tuch gekühlt werden, worauf die Reaktion sofort gemildert wird. Man erkennt das Ende der Reaktion, die nicht länger als zehn Minuten dauert, an dem Verschwinden der in Eisessig ziemlich schwer löslichen Anteile des Pentabromphenols. Auf alle Fälle darf niemals länger als zehn Minuten, vom Beginn des Aufschäumens an gerechnet, gekocht werden. Die heiße Lösung wird sofort durch ein großes Faltenfilter in ungefähr 3 l Wasser einfließen gelassen. Der in Form von schmutzigweißen Flocken ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und in einem Weithalskolben mit überschüssiger Lauge und Dimethylsulfat zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach vollendeter Methylierung gießt man die Flüssigkeit ab, verreibt den Methyläther mit kalter verdünnter Lauge und wäscht mit Wasser gründlich aus. Um ihn von den nieder schmelzenden Verunreinigungen zu befreien, krystallisiert man einmal aus Alkohol um, saugt ab, trocknet scharf im Vakuum und destilliert bei gewöhnlichem Druck, wobei ein bei 306 bis 309° siedendes Produkt übergeht. Der so gereinigte, in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte Methyläther (20 g) wird in 100 cm^3 Eisessig gelöst, 300 cm^3 rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt und unter Rückfluß im Einschliffkolben zunächst zwei Stunden gekocht. Es wird dann noch zweimal mit Bromwasserstoffsäure (66%ig) und Eisessig versetzt (immer nach je einer halben Stunde mit 30 cm^3 Bromwasserstoffsäure). Nach vier- bis fünfstündigem Kochen wird in Wasser gegossen, das im Laufe einiger Zeit krystallinisch erstarrte Phenol wird abgesaugt und in warme verdünnte Lauge gebracht. Man filtriert von den ungelösten Anteilen ab und säuert das Filtrat an. Das ausgefallene Tribromphenol wird wiederum abgesaugt und im Wasserdampfstrom abgeblasen. Nach dem Abpressen und Trocknen wird es zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so ein völlig reines Produkt vom Schmelzpunkt 79°. Die Analysen der so gereinigten Substanz ergaben:

- | | | | | | | | |
|---------------|----------|-----------|----------|-----------------|-----|---------|-------------------|
| I. 3·564 mg | Substanz | lieferten | 2·865 mg | CO ₂ | und | 0·38 mg | H ₂ O; |
| II. 4·938 mg | » | » | 3·960 mg | CO ₂ | » | 0·53 mg | H ₂ O; |
| III. 3·857 mg | » | » | 2·815 mg | Halogen; | | | |
| IV. 4·402 mg | » | » | 3·194 mg | » | ; | | |

V. 0·2385 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·4046 g AgBr;
 VI. 0·2869 g » » » » » 0·4860 g AgBr.

Gefunden: I. 21·92% C, 1·19% H; II. 21·87% C, 1·20% H;
 III. 72·98% Br; IV. 72·55% Br; V. 72·20% Br; VI. 72·09% Br.

Berechnet für $C_6H_3OBr_3$: 21·76% C, 0·91% H, 72·46% Br.

Unter dem Mikroskop erblickt man deutlich prismatische Nadeln.

Benzoylderivat des 3, 4, 6-Tribromphenols.

10 g des 3, 4, 6-Tribromphenols werden im Weithalskolben mit 10 g Benzoylchlorid und 100 cm^3 verdünnter Natronlauge versetzt, zwei Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet. Die reinweiße, schön kristallisierte Substanz erhält man durch Umlösen aus siedendem Alkohol in wolligen Nadeln. Schmelzpunkt 99°.

3·166 mg Substanz lieferten 4·091 mg CO_2 und 0·502 mg H_2O .

Gefunden: 35·24% C, 1·77% H.

Berechnet für $C_{13}H_7O_2Br_3$: 35·88% C, 1·62% H.

3, 4, 6-Tribromanisol.

(1-Methoxy-3, 4, 6-tribrombenzol.)

25 g 3, 4, 6-Tribromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge versetzt, sodann zwei Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausgeschiedene feste Methyläther wird mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit heißem Wasser gut gewaschen, aus 96%igem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Absaugen erhält man weiße Nadeln, die bei 105° schmelzen. Die Substanz destilliert unzersetzt bei 306 bis 309° und 775 mm Druck (unkorr.).

I. 4·690 mg Substanz lieferten 4·195 mg CO_2 und 0·67 mg H_2O ;

II. 0·1617 g » » nach Zeisel 0·1071 g AgJ;

III. 4·457 mg » » 3·104 mg Halogen;

IV. 0·4264 g » » nach Baubigny-Chavanne 0·6935 g AgBr;

V. 0·3972 g » » » » » 0·6469 g AgBr.

Gefunden: I. 24·39% C, 1·59% H; II. 8·75% OCH_3 ; III. 69·64% Br
 IV. 69·22% Br; V. 69·31% Br.

Berechnet für $C_7H_5OBr_3$: 24·36% C, 1·46% H, 8·99% OCH_3 , 69·54% Br

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol.

(1-Methoxy-2-nitro-3, 4, 6-tribrombenzol.)

7 g reinen 3, 4, 6-Tribromanisols werden fein gepulvert und in ein Gemisch von 70 g rauchender Salpetersäure und 60 g konzen-

trierter Schwefelsäure vorsichtig eingetragen. Beim Ausgießen des Nitrierungsgemisches auf Eis wird das Öl fest. Das Nitrierungsprodukt wird abgesaugt und mit zirka dreiprozentiger Kalilauge wiederholt erwärmt, um die alkalilöslichen Teile zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne gelbliche, prismatische Nadeln, die vakuumtrocken bei 70° schmelzen.

- I. 3·495 *mg* Substanz lieferten 2·830 *mg* CO₂ und 0·36 *mg* H₂O;
 II. 3·247 *mg* » » 0·109 *cm*³ N bei 18° und 737 *mm* Druck;
 III. 3·979 *mg* » » 2·446 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 22·08% C, 1·15% H; II. 3·81% N; III. 61·46% Br.

Berechnet für C₇H₄O₃NBr₃: 21·56% C, 1·03% H, 3·59% N, 61·52% Br.

Der gleiche Nitrokörper wird übrigens auch erhalten, wenn man zur Nitrierung rauchende Salpetersäure allein verwendet.

3, 4, 6-Tribrom-2-nitrophenol.

(1-Oxy-2-nitro-3, 4, 6-tribrombenzol.)

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol wird in Eisessig gelöst und unter Rückfluß nach Hinzufügen von rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschlifffkolben so lange erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von 20% iger Lauge eine Fällung des roten Kaliumsalzes des Nitrophenols gibt, das sich in heißem Wasser völlig klar lösen muß. Man gießt den Kolbeninhalt in Wasser, versetzt mit Lauge in ganz geringem Überschuß, erwärmt, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure das Tribromnitrophenol aus dem Filtrate aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das reine Präparat vom Schmelzpunkt 122°. Die Analysen der reinen Substanzen ergaben:

- I. 3·771 *mg* Substanz lieferten 2·690 *mg* CO₂ und 0·19 *mg* H₂O;
 II. 4·310 *mg* » » 0·141 *cm*³ N bei 17° und 737 *mm* Druck;
 III. 3·954 *mg* » » 2·538 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 19·45% C, 0·56% H; II. 3·73% N; III. 64·19% Br.

Berechnet für C₆H₂O₃Br₃N: 19·16% C, 0·53% H, 3·72% N, 63·82% Br.

Unter dem Mikroskop sieht man deutlich kurze Prismen.

Entstehung des 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenols (II) bei der Bromierung des 3, 4, 6-Tribromphenols (V).

5 *g* des aus Pentabromphenol durch Zinkstaub und Eisessig gewonnenen 3, 4, 6-Tribromphenols werden in 20 *g* Eisessig gelöst. Hiezu wird eine Lösung von einem Mol Brom in der vierfachen Menge Eisessig unter Kühlung gegeben. Man läßt das Gemisch, in

dem sich das Bromierungsprodukt zum Teil ausgeschieden hat, einige Stunden stehen, gießt dann in Wasser, saugt ab, wäscht das Rohprodukt gut mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält so eine weiße, analysenreine Substanz, die vakuumtrocken bei 114° schmilzt.

- I. 4·346 *mg* Substanz lieferten 2·825 *mg* CO_2 und 0·22 *mg* H_2O ;
 II. 3·853 *mg* » » 2·990 *mg* Halogen;
 III. 0·3901 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·7135 *g* AgBr.

Gefunden: I. 17·73% C, 0·56% H; II. 77·61% Br; III. 77·84% Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OBr}_4$: 17·57% C, 0·49% H, 78·04% Br.

Orton, Coates, Burdett¹ finden den Fp. 115° .

Zincke² findet den Fp. 112 bis 113° .

(Körner³ gibt den Fp. 120° an.)

Tribromchinon.

10 *g* des durch Bromierung des 3,4,6-Tribromphenols erhaltenen 2,3,4,6-Tetrabromphenols werden in 40 *cm*³ rauchender Salpetersäure vorsichtig gelöst, abgekühlt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, zur Reinigung gut mit Wasser ausgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, die bei 150° schmelzen.

- I. 3·822 *mg* Substanz lieferten 2·965 *mg* CO_2 und 0·16 *mg* H_2O ;
 II. 3·970 *mg* » » 2·746 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 21·16% C, 0·46% H; II. 69·17% Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Br}_3$: 20·89% C, 0·29% H, 69·56% Br.

Sarauw⁴ gibt für sein durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltenes Tribromchinon den Schmelzpunkt 147° an.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenol (XI).

(1-Oxy-3, 4, 6-tribrom-2-chlorbenzol.)

In einer Saugflasche von einem halben Liter Inhalt wird eine Eisessiglösung von 20 *g* reinem 3,4,6-Tribromphenol unter guter Kühlung durch langsames Einleiten von einem Mol mit CO_2 verdünnten Chlorgases chloriert. Der Inhalt des Chlorierungsgefäßes wird dann in Wasser gegossen, das Rohprodukt abgesaugt, gut

¹ Soc. 91, 51.

² Ann. 363, 261 bis 263.

³ Ann. 137, 209.

⁴ Ann. 209, 116.

nachgewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält filzige lange Nadeln, die bei 101° schmelzen.

- I. 3·900 mg Substanz lieferten 2·770 mg CO_2 und 0·26 mg H_2O ;
 II. 3·904 mg » » 2·959 mg Halogen.

Gefunden: I. 19·37% C, 0·74% H; II. 75·79% Halogen.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_3$: 19·72% C, 0·55% H, 75·36% Halogen.

3, 4, 6-Tribrom-2-chloranisol.

(1-Methoxy-2-chlor-3, 4, 6-tribrombenzol.)

20 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols werden in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert. Das Anisol wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch lange, dünne prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 82° erhalten werden.

- I. 3·835 mg Substanz lieferten 3·105 mg CO_2 und 0·457 mg H_2O ;
 II. 0·3796 g » » nach Zeisel 0·2308 g Ag J.

Gefunden: I. 22·08% C, 1·67% H; II. 8·03% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{OClBr}_3$: 22·15% C, 1·68% H, 8·18% OCH_3 .

Benzoylderivat des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols.

10 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols werden mit 10 g Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche übergossen und nach Zusatz überschüssiger zehnpromzentiger Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und gießt die alkalische Lösung ab. Der Rückstand wird mit ganz verdünnter Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen, die bei 142° schmelzen.

3·337 mg Substanz lieferten 4·045 mg CO_2 und 0·47 mg H_2O .

Gefunden: 33·06% C, 1·57% H.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_3\text{Cl}$: 33·24% C, 1·29% H.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitroanisol.

(1-Methoxy-2-chlor-3, 4, 6-tribrom-5-nitrobenzol.)

Je 5 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chloranisols werden in 30 cm^3 stärkster rauchender Salpetersäure in der Kälte gelöst und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit dreiprozentiger Kalilauge wiederholt erwärmt, um die alkalilöslichen Teile zu entfernen, neuerlich abgesaugt und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Die vakuumtrockene Substanz schmilzt bei 114° . Unter dem Mikroskop sieht man lange wollige Nadeln.

- I. 3·679 *mg* Substanz lieferten 2·675 *mg* CO₂ und 0·27 *mg* H₂O;
 II. 2·876 *mg* » » 0·092 *cm*³ N bei 17° und 736 *mm* Druck;
 III. 0·2006 *g* » » nach Zeisel 0·1059 *g* AgJ.

Gefunden: I. 19·73% C, 0·82% H; II. 3·40% N; III. 6·97% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₃NClBr₃: 19·18% C, 0·68% H, 3·18% N, 7·04% OCH₃.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitrophenol (XIII).

Das 3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitroanisol wird in üblicher Weise durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethyliert. Das Phenol, welches aus wässrigem Weingeist oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden kann, zeigt den Fp. 156°.

2·447 *mg* Substanz lieferten 0·0833 *cm*³ N bei 20° und 729 *mm* Druck.

Gefunden: 3·80% N.

Berechnet für C₆HO₃NClBr₃: 3·42% N.

Blätterige Krystalle.

Entstehung des 3, 4, 6-Tribromphenols (V) durch Entbromung des 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenols (II) mit Zinkstaub und Eisessig.

Das zu diesem Versuche verwendete Tetrabromphenol wurde nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Sußmann¹ bereitet. Um die Bildung des Ketobromids (des Tribromphenolbroms) zu vervollständigen, wurden die Flaschen zwei Tage lang stehen gelassen. Zur Entbromung wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiertes Tetrabromphenol (100 *g*) mit Zinkstaub (80 *g*) und Eisessig (200 *g*) fünfzehn Minuten gekocht, durch ein Faltenfilter in Wasser gegossen, abfiltriert und das Produkt aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Fp. 79°. Ausbeute 70%.

- I. 5·215 *mg* Substanz lieferten 4·095 *mg* CO₂ und 0·55 *mg* H₂O;
 II. 0·2694 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·4564 *g* AgBr.

Gefunden: I. 21·42% C, 0·63% H; II. 72·09% Br.

Berechnet für C₆H₃OBr₃: 21·76% C, 0·91% H, 72·46% Br.

20 *g* rohes, nach obiger Vorschrift gewonnenes 3, 4, 6-Tribromphenol wird in üblicher Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, das erhaltene 3, 4, 6-Tribromanisol aus Alkohol umkrystallisiert und destilliert. Kp. bei 745 *mm* 304 bis 305°, Fp. 107 bis 109°

- I. 0·2109 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1391 *g* AgJ;
 II. 0·1917 *g* » » » Baubigny und Chavanne 0·3137 *g* AgBr.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 557 ff. (1925).

Gefunden: I. 8·71⁰/₀ OCH₃; II. 69·63⁰/₀ Br.

Berechnet für C₇H₅OBr₃: I. 8·99⁰/₀ OCH₃; II. 69·54⁰/₀ Br.

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol.

(1-Methoxy-3, 4, 6-tribrom-2-nitrobenzol.)

5 g des feingepulverten Methyläthers werden portionenweise in ein Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g rauchender Salpetersäure eingetragen. Es scheidet sich ein Öl aus, das beim Ausgießen auf Eis erstarrt. Der abgesaugte Niederschlag wird durch Digerieren mit dreiprozentiger Kalilauge von den alkalilöslichen Verunreinigungen befreit. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 71° schmelzen.

I. 5·029 mg Substanz gaben 4·000 mg CO₂ und 0·55 mg H₂O;

II. 4·067 mg » » 0·124 cm³ N bei 19° und 723 mm Druck.

Gefunden: I. 21·70⁰/₀ C, 1·22⁰/₀ H; II. 3·39⁰/₀ N.

Berechnet für C₇H₄NO₃Br₃: 21·56⁰/₀ C, 1·03⁰/₀ H, 3·59⁰/₀ N.

4, 6-Dibromresorzindiacetat (XV), dargestellt durch reduzierende Acetylierung des Tribromresorzins (XIV).

Zu diesem Zwecke wird das Tribromresorzin nach Benedikt¹ dargestellt, 20 g trockenes Tribromresorzin werden mit der fünffachen Gewichtsmenge frisch destillierten Essigsäureanhydrids unter Zusatz von 20 g Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure unter Rückfluß im Ölbad bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit meist dunkelgelb. Man fügt nun noch etwas Zinkstaub und Eisessig hinzu und erhält so lange auf Siedetemperatur, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Nach dreiviertelstündigem Kochen wird dann heiß in viel Wasser filtriert. Das ausgefallene Rohprodukt wird mit Wasser gut gewaschen und nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert. Fp. 94°. Weiße körnige Krystalle.

I. 3·992 mg Substanz lieferten 5·040 mg CO₂ und 0·86 mg H₂O;

II. 3·950 mg » » 1·764 mg Halogen;

III. 0·3612 g » » nach Baubigny-Chavanne 0·3836 g AgBr.

Gefunden: I. 34·43⁰/₀ C, 2·41⁰/₀ H; II. 44·66⁰/₀ Hal.; III. 45·19⁰/₀ Br.

Berechnet für C₁₀H₈Br₂O₄: 34·10⁰/₀ C, 2·29⁰/₀ H, 45·42⁰/₀ Br.

Darstellung des 4, 5-Dibrombrenzkatechindiacetats (XVII) durch reduzierende Acetylierung des Tetrabrombrenzkatechins (XVI).

20 g Tetrabrombrenzkatechin werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 20 g Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure in:

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 227 (1883).

einem Weithalskolben im Ölbade unter Rückfluß eine Stunde lang gekocht. Sollte die Lösung braun werden, so wird noch ein wenig Zinkstaub hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wird heiß in viel Wasser hineinfltriert und das Produkt nach dem Erstarren gut mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, körnige Krystalle, die bei 173° schmelzen.

- I. 4·788 mg Substanz lieferten 5·994 mg CO_2 und 0·998 mg H_2O ;
 II. 3·708 mg » » 4·651 mg » » 0·793 mg »
 III. 4·124 mg » » 5·150 mg » » 0·86 mg H_2O ;
 IV. 4·134 mg » » 1·879 mg Halogen.

Gefunden: I. 34·16 $\frac{0}{0}$ C, 2·33 $\frac{0}{0}$ H; II. 34·13 $\frac{0}{0}$ C, 2·39 $\frac{0}{0}$ H;
 III. 34·07 $\frac{0}{0}$ C, 2·33 $\frac{0}{0}$ H; IV. 45·45 $\frac{0}{0}$ Br.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$: 34·10 $\frac{0}{0}$ C, 2·29 $\frac{0}{0}$ H, 45·42 $\frac{0}{0}$ Br.
