

# Über das bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol entstehende Dibrom-*o*-kresol

## XXVII. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Fanny Rabinowitsch

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

In einer von M. Kohn und M. Jawetz<sup>1</sup> im Jahre 1924 veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol ein bei 98 bis 101° schmelzendes und bei 285 bis 287° unzersetzt siedendes Dibrom-*o*-kresol entsteht.

M. Kohn und M. Jawetz hatten das von ihnen aufgefundene neue Dibrom-*o*-kresol als das 1-Methyl-2-Oxy-4, 6-dibrombenzol (I.) aufgefaßt, also beide Bromatome in den *m*-Stellungen zum Hydroxyl angenommen. Dies war jedoch ein bloßer Analogieschluß, der sich auf das von M. Kohn und A. Fink<sup>2</sup> untersuchte Verhalten des Pentabromphenols zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol stützt; in letzterem Falle entsteht durch Austausch der in den Stellungen zwei, vier und sechs sitzenden Halogenatome gegen Wasserstoff das *m,m*-Dibromphenol.

M. Kohn und M. Weißberg<sup>3</sup> hatten bereits berichtet, daß das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz bei der Nitrierung mit kalter, rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt gibt und letzteres als das 1-Methyl-2-oxy-, 4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol aufgefaßt.

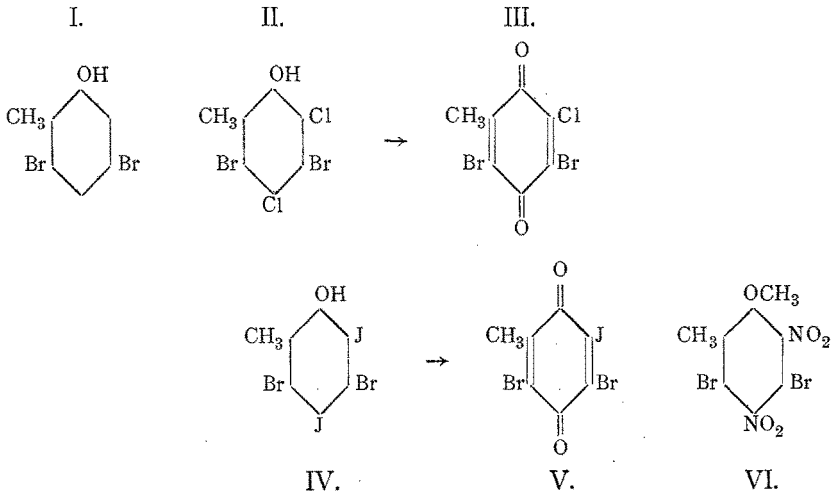
Daß die Auffassung von M. Kohn und M. Jawetz richtig ist, geht auch aus den folgenden Ergebnissen hervor: Wir haben festgestellt, daß das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz sehr leicht zwei weitere Halogenatome aufnimmt. Der Eintritt der beiden neuen Halogenatome in der Kälte und sogar in verdünnten Lösungen ist sicherlich nur möglich, wenn diese Halogenatome die Ortho- und Parastellungen zum Hydroxyl aufsuchen. Ein Eintritt vom Halogen in die Metastellung zum Hydroxyl

1 Monatshefte für Chemie, 44, 204 u. f. (1924).

2       >       >       >       44, 171 u. f. (1923).

3       >       >       >       45, 295 (1924).

in der Kälte ist bisher noch niemals beobachtet worden. Beim Einleiten von zwei Molen mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases in eine Eisessiglösung des Dibrom-*o*-kresols von M. Kohn und M. Jawetz resultiert glatt ein Dibromdichlor-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dichlorbenzol (II.).



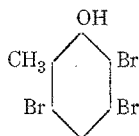
Bei einem anderen Dibrom-*o*-kresol könnten unmöglich in einer kalten Eisessiglösung zwei Atome Chlor aufgenommen werden. Daß das genannte Dibromdichlor-*o*-kresol wirklich das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dichlorbenzol (II.) ist, zeigt auch sein Verhalten bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Man bekommt ein Dibrommonochlortoluchinon, das 1-Methyl-4,6-dibrom-3-chlor-2,5-benzochinon (III.), dessen Analyse Zahlen geliefert hat, die mit den berechneten übereinstimmen.

Aber auch zwei Atome Jod nimmt das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz in verdünnter alkalischer Lösung glatt auf. Es kann hier zweifellos nur das 1-Methyl-2-oxy-4,6-Dibrom-3,5-dijodbenzol (IV.) entstehen. Eine wertvolle Bestätigung für die Richtigkeit der Formel IV und damit auch für die Richtigkeit der Formel I bietet überdies noch das Verhalten unseres Dibromdijod-*o*-kresols gegenüber rauchender Salpetersäure. Man erhält ein neues, prächtig dunkelorange-rotes, Dibrommonoiodtoluchinon, das 1-Methyl-3-jod-4,6-dibrom-2,5-benzochinon (V.) vom Schmelzpunkt 216 bis 217°. Die Bildung dieses Chinons ist nur möglich geworden, indem das zum Hydroxyl *p*-ständige Jodatome bei der Oxydation eliminiert und durch Sauerstoff ersetzt wurde. Auch das Verhalten des von uns aus dem Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat erhaltenen flüssigen, unter Atmosphärendruck unzerstört siedenden Methyläthers, des 1-Methyl-2-Methoxy-4,6-dibrombenzols, gegenüber einem Gemisch von rauchender Salpetersäure

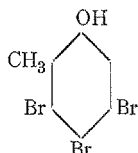
und konzentrierter Schwefelsäure, wobei der Eintritt zweier Nitrogruppen erfolgt, ist in vollem Einklange mit den voranstehenden Darlegungen. Der Nitroäther ist demnach das 1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol (VI.). Durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig waren wir in der Lage, eine Entmethylierung des Dibromdinitrokresolmethyläthers (VI.) zum Dibromdinitro-*o*-kresol, dem 1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol, vorzunehmen. Das gleiche Dibromdinitro-*o*-kresol ist bereits früher (auf S. 361) erwähnt worden. M. Kohn und M. Weißberg<sup>1</sup> geben für ihr durch Nitrierung des Dibrom-*o*-kresols (I.) gewonnenes Dibromdinitro-*o*-kresol den Schmelzpunkt von 135° an. Unser Dibromdinitro-*o*-kresol schmilzt hingegen bei 165°. Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, haben wir nach den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg die Nitrierung des Dibrom-*o*-kresols von M. Kohn und M. Jawetz vorgenommen. Das Ergebnis dieser Nitrierung deckt sich völlig mit den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg, da auch wir einen Nitrokörper von dem von M. Kohn und M. Weißberg angegebenen Schmelzpunkt (135°) sofort erhalten konnten.

Auch der Stickstoffgehalt des von uns nach den Kohn-Weißberg'schen Angaben bereiteten Produktes ist der gleiche wie der ihres Präparates. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Kohn-Weißberg'sche Nitrierungsvorschrift nur zu einem nicht ganz reinen Produkte führt. Das reine Dibromdinitro-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol, ist durch starke Nitrierung des Methyläthers mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und darauffolgende Entmethylierung des Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläthers (VI.) gewinnbar.

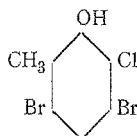
M. Kohn und G. Soltesz<sup>2</sup> haben seinerzeit über die Bromierung des von M. Kohn und M. Jawetz beschriebenen Dibrom-*o*-kresols, für welches nunmehr die Struktur des 1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrombenzols (I.) definitiv festgelegt ist, berichtet. Sie erhielten durch vorsichtiges Bromieren mit einem Mole Brom in Eisessiglösung ein neues Tribrom-*o*-kresol, welches auf Grund seiner Bildung entweder das 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrombenzol (VII.)



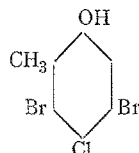
VII.



VIII.



IX.



X.

oder das 1-Methyl-2-Oxy-4, 5, 6-Tribrombenzol (VIII.) sein kann.

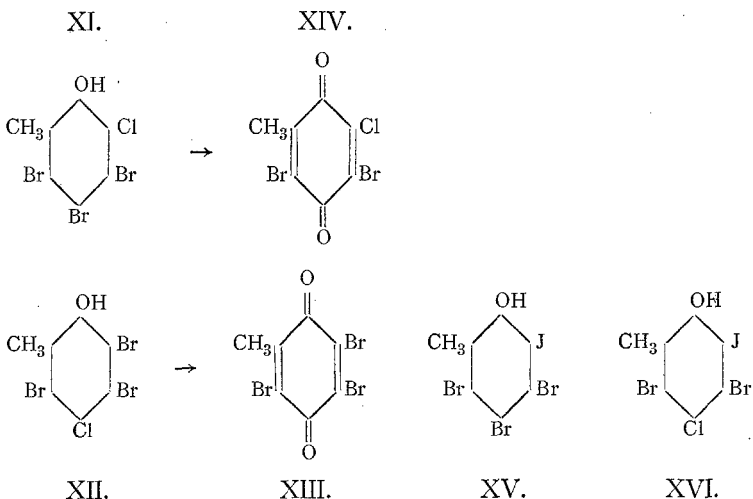
<sup>1</sup> a. a. O.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 46, 250 (1925).

Da in der XVI. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und G. Soltesz einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß bei der vorsichtigen Bromierung des 3,5-Dibromphenols (1-Oxy-3,5-dibrombenzols) das 1-Oxy-3,4,5-Tribrombenzol entsteht, indem das dritte Bromatom in die *p*-Stellung zu Hydroxyl tritt, haben M. Kohn und G. Soltesz in ihrem Tribrom-*o*-kresol ebenfalls das dritte Bromatom in der *p*-Stellung zum Hydroxyl angenommen, ihm demnach die Struktur des 1-Methyl-2-oxy-4,5,6-Tribrombenzols (VIII) zugeschrieben.

Wir haben die vorsichtige Chlorierung des Dibrom-*o*-kresols (I.) von M. Kohn und M. Jawetz untersucht. Wir haben zu diesem Zwecke auf ein Mol Dibrom-*o*-kresol in essigsaurer Lösung etwas weniger wie ein Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases unter Kühlung einwirken lassen. Beim Eingießen des Gemisches in kaltes Wasser fällt eine ölige Substanz aus, die erst nach längerer Zeit fest wird. Diese Substanz ist, wie die vollständige Analyse des umkrystallisierten Präparates lehrt, ein Dibrommonochlor-*o*-kresol, das auf Grund seiner Bildung das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3-chlorbenzol (IX.) oder das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-5-chlorbenzol (X.) sein kann. Von vornherein muß es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Chlorierung hier ebenso erfolgt ist wie die Bromierung des *m-m*-Dibromphenols. Man müßte daher das Chlorierungsprodukt als das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-5-chlorbenzol (X.) ansehen.

Das neue Dibrommonochlor-*o*-kresol nimmt beim Übergießen mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung glatt ein weiteres Bromatom auf und man erhält ein Tribrommonochlor-*o*-kresol vom Schmelzpunkte 197° bis 198°. Letzteres kann entweder das 1-Methyl-2-oxy-4,5,6-tribrom-3-Chlorbenzol (XI.)



oder das 1-Methyl-2-oxy-3,4,6-tribrom-5-chlorbenzol (XII.) sein.

Für die Frage nach der Struktur des Tribrommonochlor-*o*-kresols (XI. oder XII.) ist sein Verhalten rauchender Salpetersäure gegenüber entscheidend. Durch letztere wird das Tribrommonochlor-*o*-kresol zu einem Chinon oxydiert. Aus XII. sollte das Tribromtoluchinon (XIII.) aus XI. ein Dibrommonochlortoluchinon, das 1-Methyl-3-chlor-4, 6-dibrom-2, 5-benzochinon (XIV.) hervorgehen.

Tatsächlich erhält man ein Chinon vom Schmelzpunkte 232°, dessen vollständige Analysen für das Tribromtoluchinon stimmende Werte geben. Damit erscheint bewiesen, daß in unserem Tribromchlor-*o*-kresol das Chloratom in der *p*-Stellung zum Hydroxyl (XII.) steht, da sonst niemals bei der Oxydation das Tribromtoluchinon sich hätte bilden können.

Da nach diesem Ergebnis für das Dibromchlor-*o*-kresol die Struktur X. festgelegt ist, wird es kaum mehr zweifelhaft erscheinen, daß das Tribrom-*o*-kresol von M. Kohn und G. Soltesz das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzol (VIII.) ist. Letzteres ist mit Jod in alkalischer Lösung ohne weiteres jodierbar. Es tritt ein Jodatom ein und man erhält ein Tribromjod-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrom-3-jodbenzol (XV.).

Auch ein Atom Chlor nimmt das Tribrom-*o*-kresol von M. Kohn und G. Soltesz leicht auf. Wenn man in einer Eisessiglösung mit einem Mol Chlor chloriert, so bekommt man ein neues Tribromchlor-*o*-kresol vom Schmelzpunkt 209 bis 211°, das 1-Methyl-2-oxy-3-chlor-4, 5, 6-tribrombenzol. (XI.)

Aus dem Dibrommonochlor-*o*-kresol (X.) wurde durch Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung ohne weiteres ein Dibromchlorjod-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-5-chlor-3-jodbenzol (XVI.) vom Schmelzpunkt 169 bis 170° erhalten.

### Darstellung des Tetrabrom-*o*-kresols aus *o*-Kresol durch Bromieren in Gegenwart von Eisen als Katalysator.

M. Kohn und M. Jawetz haben für die Bromierung des *o*-Kresols zum Tetrabrom-*o*-kresol das Verfahren von Bodroux,<sup>1</sup> bei dem Aluminium als Katalysator verwendet wird, benutzt. M. Kohn und G. Dömötör<sup>2</sup> haben dargelegt, welche Schwierigkeiten das Bodroux'sche Verfahren, namentlich bei der Verarbeitung größerer Mengen, bietet. Hingegen haben M. Kohn und G. Dömötör für die Bromierung von Chlorphenolen mit bestem Erfolge das Aluminium durch Eisen ersetzt. Wir haben, auf diesen Beobachtungen fußend, uns zur Umwandlung des Orthokresols in Tetrabrom-*o*-kresol ebenfalls der Eisenmethode mit dem besten Erfolge bedienen können. Man arbeitet in der folgenden Weise:

50 g frisch destillierten *o*-Kresols bringt man in eine trockene, geräumige Porzellanschale, fügt 2 Mole Brom in kleinen Anteilen hinzu, wobei das Dibrom-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol) unter starker Bromwasserstoffentwicklung

<sup>1</sup> Comptes rendues, 126; 1283.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 47; 207 ff.

unter Erwärmung sich bildet. Um ein Herumspritzen zu vermeiden, muß das Brom sehr langsam dazugegeben werden. Man bestreicht die Ränder der Schale ununterbrochen, da der entweichende Bromwasserstoff hygroskopisch ist und die Wasseranziehung die weitere Bromierung stört, mit schwach leuchtender Gasflamme. Sind 2 Mole Brom eingetragen, so gibt man eine Messerspitze feinsten Eisenpulvers hinzu, bringt den Inhalt der Schale durch vorsichtiges Erhitzen auf etwas erhöhte Temperatur und fügt nun die dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Brom (6 Mole) allmählich hinzu, wobei unter Ausstoßung von dichten Wolken von Bromwasserstoff und Bromdämpfen die Reaktion verläuft. Sollte die Reaktion ausbleiben, so fügt man noch etwas Eisenpulver hinzu und erhitzt den Inhalt der Schale so lange, bis die Bromierung einsetzt. Man verjagt einen großen Teil des überschüssigen Broms durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Drahtnetze. Sodann wird die Schale auf ein siedendes Wasserbad gestellt, um weitere Anteile des Broms zu verjagen. Der hinterbliebene Kuchen wird mit roher verdünnter Salzsäure (1:1) übergossen und unter Umrühren digeriert, bis er sich von der Wand ablöst. Man läßt erkalten, verreibt den Kuchen samt der Salzsäure in einer großen Reibschale, bringt das Gemisch in die Abdampfschale zurück, erhitzt noch  $1/2$  Stunde unter Zusatz von frischer verdünnter Salzsäure. Dann fügt man das gleiche Volum Wasser zu, saugt ab und wäscht gut nach. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und darauffolgendem Trocknen im Xylobade kann schmelzpunktrees Tetrabrom-*o*-kresol erhalten werden. Für die Behandlung mit Aluminiumchlorid und Benzol kann, wie wir uns in einer großen Reihe von Versuchen überzeugt haben, ohne weiteres die mit Wasser ausgewaschene und im Xylobade getrocknete Substanz verwendet werden.

### Darstellung des Dibrom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrombenzöls) (I) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol.

M. Kohn und M. Jawetz haben in der IV. Mitteilung über Bromphenole mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol bereits eine dreiviertelstündige Erhitzungsdauer völlig ausreicht. Bei längerer Erhitzungsdauer entstehen niedersiedende Fraktionen, deren Bildung auf den teilweisen Austausch auch der zum Hydroxyl *m*-ständigen Bromatome gegen Wasserstoff zurückzuführen ist. Wir können die Beobachtungen von M. Kohn und M. Jawetz vollständig bestätigen.

### Dibromdichlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dichlorbenzol). (II.)

Eine Lösung von 20 g Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz in 100  $cm^3$  Eisessig bringt man in eine  $1/2$  l-Saugflasche, an deren Ansatz ein Rohr befestigt ist, das zum Abzug führt. Man entwickelt nach Gräbe aus 8·5 g Kaliumpermanganat und 62·13  $cm^3$  Salzsäure ( $d = 1·17$ ) einen Chlorstrom (2 Mole Chlor), der vorteilhaft mit Kohlendioxid verdünnt wird, und leitet ihn in langsamem Tempo in die Kresollösung. Das Reaktionsgefäß wird während der Chlorierung geschüttelt und mit Eis gekühlt. Nachdem die ganze Salzsäure zum Permanganat zugepfropft ist, erhitzt man den Chlorgasentwicklungskolben, bis das ganze Chlor entwichen ist, was an der verschwindenden Grünfärbung zu erkennen ist, und leitet nach einiger Zeit Kohlendioxid durch den Apparat. Nun schüttet man den Inhalt der

Vorlage in Wasser, saugt ab und krystallisiert aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um. Unter dem Mikroskop sieht man Prismen mit deutlichen Längsstreifungen. Die Substanz schmilzt bei 196 bis 197°.

- I. 3·58 mg Substanz lieferten 3·24 mg CO<sub>2</sub> und 0·44 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·792 mg » » 2·6 mg Hal.

Gefunden: I. 24·69% C, 1·37% H; II. 68·56% Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O: 25·10% C, 1·20% H, 68·92% Hal.

### Dibromchlortoluchinon (1-Methyl-4, 6-dibrom-3-chlor-2, 5-benzochinon). (III.)

Man bringt in einen Kolben, in dem sich 25 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure befinden, unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln in Anteilen 3 g Dibromdichlor-*o*-kresol. Man schütte die klare Lösung in Eiswasser. Es fällt ein Öl aus, das nach einigem Stehen fest wird. Man saugt ab und krystallisiert aus schwach verdünntem Eisessig. Das Chinon krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 231°.

- I. 3·721 mg Substanz lieferten 3·680 mg CO<sub>2</sub> und 0·37 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·596 mg » » 2·216 mg Hal.

Gefunden: I. 26·98% C, 1·11% H; II. 61·62% Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub>: 26·73% C, 0·96% H, 62·13% Hal.

### Dibromdichlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dichlorbenzol).

8 g Substanz werden in der üblichen Weise durch Schütteln mit 20prozentiger Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert, auf dem siedenden Wasserbade 1 Stunde erhitzt; nachher wird abgekühlt, wobei man gut umrühren muß, um die Bildung eines festen Kuchens zu verhindern. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 115 bis 116°.

- I. 3·382 mg Substanz lieferten 3·41 mg CO<sub>2</sub> und 0·55 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·718 mg » » 2·44 mg Hal.;  
 III. 0·2317 g » » nach Zeisel 0·1604 g AgJ.

Gefunden: I. 27·51% C, 1·82% H; II. 65·63% Hal.; III. 9·15% OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O: 27·53% C, 1·73% H, 66·15% Hal., 8·90% OCH<sub>3</sub>.

### Dibromdijod-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dijodbenzol). (IV.)

Man löst 3·5 g Ätznatron in 31 cm<sup>3</sup> Wasser, fügt dann 10 g Dibrom-*o*-kresol hinzu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 100 cm<sup>3</sup>. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 22 g Jodkalium in 25 cm<sup>3</sup> Wasser her und trägt 20 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 50 cm<sup>3</sup> und versetzt die alkalische Dibrom-*o*-kresollösung unter stetem Umschwenken

in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man erwärmt das Gemisch gelinde, gießt durch ein Faltenfilter und setzt schweflige Säure hinzu. Das Dibromdijod-*o*-kresol wird ausgefällt und krystallisiert aus verdünntem Eisessig in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

- I. 3·190 mg Substanz lieferten 1·940 mg CO<sub>2</sub> und 0·33 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·638 mg » » 2·902 mg Hal.;  
 III. 0·2532 g » » nach Baubigny und Chavanne 0·1830 g AgBr  
 und 0·2321 g AgJ.

Gefunden: I. 16·590% C, 1·160% H; II. 79·770% Hal.; III. 30·760% Br, 49·550% J.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O: 16·230% C, 0·780% H, 79·90% Hal., 30·870% Br, 49·030% J.

### Dibromdijodkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dijodbenzol).

Das Dibromjod-*o*-kresol wird in einer Stöpselflasche in drei-prozentiger Lauge gelöst und Dimethylsulfat dazugegeben. Man schüttelt unter guter Kühlung und fügt gegen Ende der Umsetzung 20 prozentige Lauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 1 Stunde erhitzt; sodann wird der Niederschlag abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwach rosa gefärbte, kurze dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

- I. 0·3538 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·311 g AgJ  
 und 0·2462 g AgBr;  
 II. 0·1088 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·0528 g AgJ;  
 III. 0·2462 g » » » » 0·1102 g AgJ.

Gefunden: I. 47·510% J, 29·610% Br; II. 6·410% OCH<sub>3</sub>; III. 5·920% OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>J<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O: 47·730% J, 30·060% Br, 5·840% OCH<sub>3</sub>.

### Dibromjodtoluchinon (1-Methyl-4, 6-dibrom-3-jod-2, 5-benzochinon). (V.)

10 g Dibromdijod-*o*-kresol werden in mehreren Anteilen unter guter Kühlung in 60 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure eingetragen. Es erfolgt Lösung. Man gießt das Gemisch auf Eis und läßt den ausgefallenen Niederschlag sich absetzen. Man saugt ab, verreibt das Chinon mit verdünnter schwefliger Säure in einer Reibschale, bis das ganze ausgeschiedene Jod entfernt ist. Man saugt neuerlich ab, wäscht mit Wasser gut nach und krystallisiert aus Eisessig um. Die Krystalle erscheinen in der Anhäufung rot, erweisen sich aber unter dem Mikroskop als rotgelbe, flache, blättrige Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 217°.



Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz ergaben:

- I. 3·804 *mg* Substanz lieferten 2·895 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·23 *mg* H<sub>2</sub>O;  
 II. 0·1466 *g* » » nach Baubigny und Chavanné 0·0858 *g* AgJ  
 und 0·1344 *g* AgBr;  
 III. 0·2428 *g* Substanz lieferten 0·1441 *g* AgJ und 0·2225 *g* AgBr.

Gefunden: I. 21·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·69<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 31·65<sup>0</sup>/<sub>0</sub> J, 39·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br;  
 III. 31·63<sup>0</sup>/<sub>0</sub> J, 39<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>JO<sub>2</sub>: 20·71<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·74<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 31·28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> J, 39·39<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

### Dibrom-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrombenzol).

Das Dibrom-*o*-kresol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und Lauge 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das alkalische Reaktionsgemisch wird abgekühlt und der Dibromkresolmethyläther, der als Öl ausgefallen ist, mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand geht als farbloses Öl bei 743 *mm* Druck von 268 bis 272° über.

- I. 0·2339 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1977 *g* AgJ;  
 II. 0·2157 *g* » » » » 0·1787 *g* AgJ.

Gefunden: I. 11·17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>; II. 10·95<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>O: 11·09<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>.

### Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol). (VI.)

3 *g* Dibrom-*o*-kresolmethyläther werden unter Eiskühlung in 20 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure unter stetem Umschwenken eingetragen und die Lösung mit 6 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch stehen, bis sich die Substanz auszuscheiden beginnt und gießt sodann auf Eis. Es fällt eine gelbe, krystallinische Masse aus. Man saugt ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 111 bis 112°.

- I. 3·948 *mg* Substanz lieferten 3·769 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·66 *mg* H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·701 *mg* » » 1·616 *mg* Hal.;  
 III. 0·2659 *g* » » nach Zeisel 0·1717 *g* AgJ.

Gefunden: I. 26·04<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 1·87<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 43·66<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Hal.; III. 8·53<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 25·96<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 1·64<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 43·21<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Hal., 8·39<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>.

### Dibromdinitro-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol).

4 *g* des reinen, trockenen Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläthers werden in einem 100 *cm*<sup>3</sup> fassendem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 15 *cm*<sup>3</sup> Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann

durch den Kühler  $5\text{ cm}^3$  rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht nun auf dem Drahtnetz 3 Stunden, während welcher Zeit noch  $9\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Dann gießt man den Kolbeninhalt in viel Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach. Das Rohprodukt wird unter Erwärmen in verdünnter Lauge gelöst, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Man saugt wiederum ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man äußerst dünne, lichtgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^\circ$ .

I.  $3\cdot937\text{ mg}$  Substanz lieferten  $3\cdot465\text{ mg}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot42\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ ;

II.  $2\cdot585\text{ mg}$  » »  $0\cdot176\text{ cm}^3$  N bei  $736\text{ mm}$  Druck und  $17^\circ$ .

Gefunden: I.  $24\cdot01\%$  C,  $1\cdot19\%$  H; II.  $7\cdot76\%$  N.

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_5$ :  $23\cdot61\%$  C,  $1\cdot13\%$  H,  $7\cdot87\%$  N.

Nitriert man hingegen das Dibrom-*o*-kresol nach den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg<sup>1</sup>, so entsteht ein Körper vom Schmelzpunkt  $135^\circ$ .

$3\cdot620\text{ mg}$  dieser Substanz lieferten  $0\cdot263\text{ cm}^3$  N bei  $734\text{ mm}$  Druck und  $20^\circ$ .

Gefunden:  $8\cdot18\%$  N.

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_5$ :  $7\cdot87\%$  N.

M. Kohn und M. Weißberg geben folgende Analysenwerte an: I.  $7\cdot51\%$  N, II.  $7\cdot37\%$  N.

Diese Zahlen stimmen mit dem Stickstoffgehalt unseres Präparates nahezu überein.

Die Darstellung des Tribrom-*o*-kresols (VIII.) erfolgt nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz<sup>2</sup>.

### Tribromjod-*o*-kresol (XV) (1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrom-3-jodbenzol).

$1\cdot4\text{ g}$  Ätznatron werden in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst und  $10\text{ g}$  Tribrom-*o*-kresol zugefügt. Nach erfolgter Lösung wird auf  $50\text{ cm}^3$  verdünnt. Außerdem stellt man sich eine Lösung von  $9\text{ g}$  Jodkalium in  $7\text{ cm}^3$  Wasser her und trägt  $8\text{ g}$  Jod in dieselbe ein. Man verdünnt die Jodjodkaliumlösung auf  $50\text{ cm}^3$  und versetzt die alkalische Lösung des Tribrom-*o*-kresols unter stetem Umrühren in mehreren Anteilen mit der Jodlösung. Ist alles zugegeben, so erwärmt man gelinde und filtriert in wäßrige, schweflige Säure ein, um das ausgeschiedene Jod zu reduzieren, und saugt dann ab. Man krystallisiert unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Eisessig um. Das Tribromjod-*o*-kresol bildet kurze Nadelchen vom Schmelzpunkt  $180$  bis  $182^\circ$ .

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 300 (1924).

<sup>2</sup> A. a. O.

- I. 3·207 *mg* Substanz lieferten 2·150 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·37 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·834 *mg* » » 2·973 *mg* Hal.  
 III. 0·2148 *g* » » nach Baubigny und Chavanne 0·2545 *g* AgBr  
 und 0·1065 *g* AgJ.

Gefunden: I. 18·29<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·29<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 77·54<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.; III. 50·42<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br,  
 26·80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> J.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>JO: 17·85<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·86<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 77·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal., 50·93<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br,  
 26·96<sup>0</sup>/<sub>10</sub> J.

### Tribromjodkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3-jod- 4, 5, 6-tribrombenzol).

Das Tribrommonojod-*o*-kresol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und 10prozentiger Kalilauge und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, fügt kalihaltiges Wasser hinzu und erhitzt neuerlich. Man gießt wieder ab und wiederholt diesen Vorgang so lange, bis das Wasser mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung des freien Phenols mehr gibt. Man saugt dann ab und krystallisiert unter Tierkohlezusatz aus verdünntem Eisessig. Es fallen weiße, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 139° aus.

- I. 3·8 *mg* Substanz lieferten 2·858 *mg* Hal.;  
 II. 0·1836 *g* » » nach Zeisel 0·0883 *g* AgJ.

Gefunden: I. 75·21<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.; II. 6·36<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>JO: 75·64<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal., 6·40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.

### Tribromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3-chlor-4, 5, 6-tribrom- benzol). (XI.)

10 *g* Tribrom-*o*-kresol werden in 50 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst und im Chlorierungsapparat mit einem Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases chloriert. Um ein Mol Chlor zu erzeugen, werden 1·8 *g* Kaliumpermanganat und 12 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure (d = 1·17) verwendet. Nachdem das Chlor in Reaktion getreten ist, wird das Gemisch in Wasser gegossen und die Fällung abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 211°

- I. 3·698 *mg* Substanz lieferten 3·030 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·37 *mg* H<sub>2</sub>O;  
 II. 4·010 *mg* » » 2·897 *mg* Hal.

Gefunden: I. 22·35<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·12<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 72·25<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>ClO: 22·16<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·06<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 72·56<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.

### Tribromchlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3-chlor- 4, 5, 6-tribrombenzol).

Das Tribrommonochlorkresol löst man in zehnprozentiger Lauge, gibt Dimethylsulfat dazu und erhitzt auf einem siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung 1 Stunde. Darauf setzt man einen Überschuß an 20prozentiger Lauge dazu und erhitzt wiederum 1/2 Stunde weiter. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Flüssigkeit alkalisch ist, kühlt man sie ab und filtriert erst nach

erfolgter Verdünnung. Die aus Alkohol umkrystallisierte und sorgfältig im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Bei einem Druck von 757 *mm* geht sie zwischen 345 bis 348° über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dünne, weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128°.

- I. 3·258 *mg* Substanz lieferten 2·88 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·54 *mg* H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·562 *mg*        >                >        2·5 *mg* Hal.  
 III. 0·1933 *g*        >                >        nach Zeisel 0·1105 *g* AgJ.

Gefunden: I. 24·12<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·85<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 70·19<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal., III. 7·55<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>,  
 Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>ClO: 24·42<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·54<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 69·98<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.,  
 7·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.

### Dibromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-5-chlorbenzol). (X.)

10 *g* Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz<sup>1</sup> werden in 50 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit etwas weniger als einem Mol Chlor, das mit Kohlendioxyd verdünnt ist, in der üblichen Weise chloriert (2·1 *g* Kaliumpermanganat und 14 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure (d. 1·19 + 2 *cm*<sup>3</sup> Wasser). Daraufhin gießt man den Inhalt der Vorlage in Wasser, läßt das ölig ausgefallene Reaktionsprodukt solange stehen, bis es fest wird, was oft 2 bis 3 Tage, im Sommer auch manchmal 1 bis 2 Wochen dauert. Man saugt ab und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Man krystallisiert die Substanz aus Ligroin. Sie krystallisiert in weißen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 112 bis 113°.

- I. 3·56 *mg* Substanz lieferten 3·59 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·73 *mg* H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·338 *mg*        >                >        2·174 *mg* Hal.

Gefunden: I. 27·51<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 2·29<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, II. 65·13<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>ClO: 27·98<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 1·68<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 65·02<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Hal.

### Tribromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrom-5-chlorbenzol). (XII.)

3 *g* Dibrommonochlor-*o*-kresol werden in eine trockene Porzellanschale gegeben und mit überschüssigem Brom übergossen. Es entweicht Bromwasserstoff. Man verdampft das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade und krystallisiert das rohe Tribromchlorkresol aus Eisessig. Man erhält nadelige, schwach bräunlich gefärbte Krystalle, die nach dem Trocknen im Xylobade den Schmelzpunkt 197 bis 198° zeigen.

<sup>1</sup> A. a. O.

- I. 4·076 mg Substanz lieferten 3·245 mg CO<sub>2</sub> und 0·39 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·813 mg » » 2·764 mg Hal.

Gefunden: I. 21·72% C, 1·07% H; II. 72·49% Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>ClO: 22·16% C, 1·06% H, 72·56% Hal.

### Tribromtoluchinon (XIII.)

5 g Tribromchlor-*o*-kresol werden in 50 cm<sup>3</sup> kalter rauchender Salpetersäure eingetragen. Man erwärmt, bis die Reaktion unter Aufschäumen und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt dann rasch ab und gießt das Reaktionsprodukt auf Eis. Es fällt eine zähe Masse aus, die nach längerem Stehen fest wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe, blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 232°.

- I. 3·782 mg Substanz lieferten 3·270 mg CO<sub>2</sub> und 0·27 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·708 mg » » 2·457 mg Hal.

Gefunden: I. 23·59% C, 0·79% H; II. 66·26% Hal.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 23·42% C, 0·84% H, 66·82% Hal.

Es liegt somit Tribromtoluchinon vor.

### Dibrommonochlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-5-chlorbenzol).

Die Substanz wird in einer Stöpselflasche mit Dimethylsulfat und Kalilauge geschüttelt, bis ein fester Niederschlag ausfällt. Nun wird auf dem siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung 1 Stunde erhitzt. Man kühlt ab, saugt das Rohprodukt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die umkrystallisierte und scharf getrocknete Substanz destilliert bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Druck von 764 mm geht sie zwischen 300—312° über und erstarrt in der Vorlage. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 81°.

- I. 19·875 mg Substanz lieferten 22·095 mg CO<sub>2</sub> und 3·99 mg H<sub>2</sub>O;  
 II. 3·908 mg » » 4·4 mg CO<sub>2</sub> und 0·79 mg H<sub>2</sub>O;  
 III. 3·8 mg » » 3·348 mg Hal.;  
 IV. 0·1328 g » » nach Zeisel 0·1024 g AgJ.

Gefunden: I. 30·33% C, 2·25% H; II. 30·72% C, 2·26% H; III. 61·79% Hal.; IV. 9·96% OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>ClO: 30·53% C, 2·23% H, 62·12% Hal., 9·87% OCH<sub>3</sub>.

### Tribromchlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-5-chlor-3, 4, 6-tribrombenzol).

Das Tribromchlor-*o*-kresol (XII) wird mit Dimethylsulfat und Lauge in der üblichen Weise methyliert. Der Methyläther krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 132°.

- I. 0·2419 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1505 g AgJ;  
 II. 0·2118 g » » » » 0·1281 g AgJ.

Gefunden: I. 8·22% OCH<sub>3</sub>; II. 7·99% OCH<sub>3</sub>.  
 Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>ClO: 7·89% OCH<sub>3</sub>.

### Dibromchlorjod-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3-jod-5-chlorbenzol). (XVI).

10 g des umkrystallisierten Dibrommonochlor-*o*-kresols werden in einem Überschuss von Lauge gelöst. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 11 g Jodkalium in 8 cm<sup>3</sup> Wasser her und trägt 10 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 50 cm<sup>3</sup> und versetzt die alkalische Lösung des Dibrommonochlor-*o*-kresols unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit Jodjodkaliumlösung. Man filtriert die Lösung, fällt mit verdünnter Schwefelsäure das Kresol als krystallinischen Niederschlag aus und versetzt mit schwefliger Säure, um das überschüssige Jod zu reduzieren. Man saugt ab und krystallisiert aus Eisessig. Man erhält rosa gefärbte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170°.

3·823 mg Substanz lieferten 2·700 mg CO<sub>2</sub> und 0·38 mg H<sub>2</sub>O.

Gefunden: 19·27% C, 1·11% H.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>JCO: 19·71% C, 0·95% H.

### Dibromchlorjodkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3-jod-5-chlorbenzol).

Das rohe Dibrommonochlormonojod-*o*-kresol wird in einen Weithalskolben gegeben, mit Dimethylsulfat und Lauge übergossen und 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, fügt kalilaugehaltiges Wasser hinzu und erhitzt neuerlich. Darauf saugt man ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz krystallisiert in schwach rosa gefärbten, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 124°.

I. 4·048 mg Substanz lieferten 3·204 mg CO<sub>2</sub> und 0·56 mg H<sub>2</sub>O;

II. 3·872 mg » » » 2·823 mg Hal.;

III. 0·411 g » » » nach Zeisel 0·2978 g AgJ.

Gefunden: I. 21·6% C, 1·55% H; II. 72·91% Hal.; III. 6·68% OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>JClO: 21·81% C, 1·37% H, 73·18% Hal., 7·05% OCH<sub>3</sub>.