

# Dibrom-*o*-Anisidin und Tribrom-*o*-Anisidin

## XXVIII. Mitteilung über Bromphenole

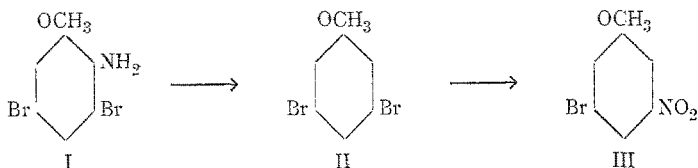
Von

Moritz Kohn und H. Karlin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Eine vor mehreren Jahren veröffentlichte Arbeit von Fuchs<sup>1</sup> hatte sich mit der Bromierung aromatischer Amine befaßt. Fuchs berichtet in der genannten Abhandlung auch über die Bromierung des *o*-Anisidins



in Eisessiglösung. Dabei entstand das bromwasserstoffsäure Salz des Dibromanisidins. Die ölige freie Base hat Fuchs als das 3,5-Dibrom-2-Aminoanisole (I) erkannt. Denn durch die Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung und darauffolgendes Verkochen konnte Fuchs ein Dibromanisole isolieren, welches er als identisch mit dem von Fritz Blau<sup>2</sup> zuerst bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das symmetrische Dibrombenzol erhaltenen 3,5-Dibromanisole (1-Methoxy-3,5-Dibrombenzol) (II) betrachtet. Trotzdem Fuchs für die Identifizierung des Dibromanisols (II) die bloße Schmelzpunktbestimmung für ausreichend gehalten hat, hat sich seine Auffassung in der Zukunft als richtig erwiesen. Schon Fuchs hat sein Dibromanisole (II) nach O. N. Witt<sup>3</sup> (d. h. durch Einwirkung von Kaliummetabisulfit in salpetersaurer Lösung) diazotiert und dabei die Bildung einer *N*-haltigen Substanz vom Fp. 86° beobachtet. Erst vor zwei Jahren ist es Eljon und Jansen<sup>4</sup> gelungen zu zeigen, daß der von Fuchs erhaltene Körper vom Fp. 86° das 3-Brom-5-Nitroanisole (III) ist. Die Entstehung des letzteren erklärt sich demnach durch Ersatz des einen Bromatoms durch die Nitrogruppe.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 36, 113 u. f. (1915).

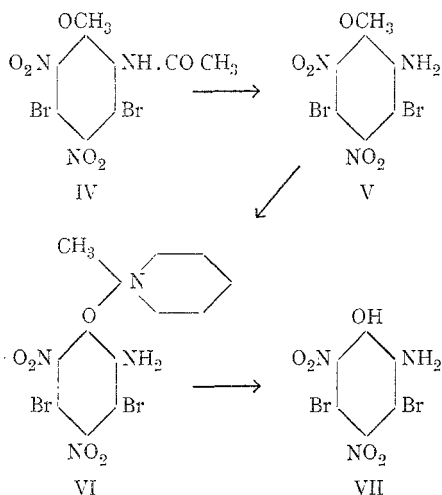
<sup>2</sup> » » » » 7, 630 (1886).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 42, 2953 (1909).

<sup>4</sup> Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 44; 192—195.  
Zentralblatt 1925, I, 2070.

Da im hiesigen Laboratorium durch M. Kohn und A. Fink<sup>1</sup> das 3,5-Dibromphenol durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids in Gegenwart von Benzol auf das Pentabromphenol leicht zugänglich geworden ist, konnte es eingehend untersucht werden. Wir haben nunmehr das Dibromanisidin (I), das die Bromatome an der gleichen Stelle enthält wie das symmetrische Dibromphenol, näher zu studieren begonnen.

Das Acetylderivat des Dibromanisidins hatte bereits Fuchs beschrieben. Es ist, wie wir uns überzeugt haben, durch Salpeterschwefelsäure gut nitrierbar und das so gewinnbare Dinitroprodukt (IV) liefert bei der Analyse Zahlen, die für die Formel  $C_9H_7O_6N_3Br_2$  entscheiden. Es liegt demnach das Acetylderivat des Dibrompikraminsäuremethyläthers (IV)



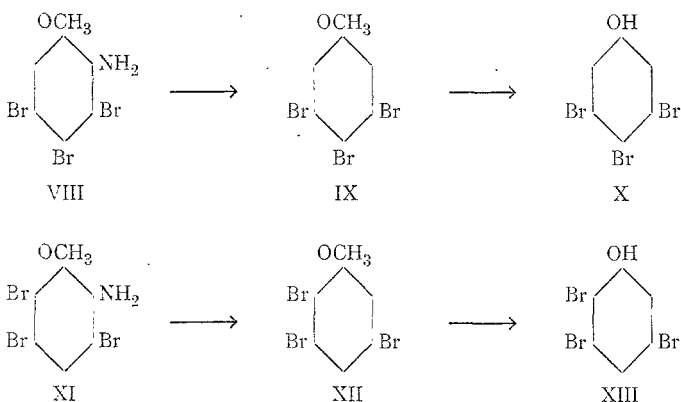
vor. Die folgenden Überlegungen haben uns in die Lage versetzt, auch die freie Dibrompikraminsäure (VII) zu gewinnen. Wir mußten zunächst erwarten, daß das erwähnte Acetylderivat bei gemäßigter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe abspalten werde. Der gebildete Dibrompikraminsäuremethyläther (V), der eine zum OCH<sub>3</sub> ortho- und paraständige Nitrogruppe enthält, mußte auf Grund der von M. Kohn<sup>2</sup> in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen beim Kochen Pyridin addieren unter Bildung des *N*-Methylpyridiniumsalzes der Dibrompikraminsäure (VI). Die Versuche haben unsere Mutmaßungen bestätigt. Man erhält nach der Entacetylierung mit konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgender Pyridinisierung eine Substanz, deren Analysen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 188 u. f. (1923).

<sup>2</sup> M. Kohn und F. Grauer, Monatshefte für Chemie, 34, 1751 (1913); M. Kohn und R. Marberger, Monatshefte für Chemie, 45, 650 (1924).

außer Frage stellen, daß hier die 3,5-Dibrompikraminsäure (VII) vorliegt. Die damit nahe verwandte 3,5-Dibrompikrinsäure ist von J. Blanksma<sup>1</sup> durch Nitrierung des 3,5-Dibromphenols vor längerer Zeit erhalten worden.

Wir haben ferner beobachtet, daß das bromwasserstoffsaurer Salz des 3,5-Dibrom-2-Aminoanisols (I) beim Übergießen mit Brom oder beim Kochen mit Brom in einer Eisessiglösung noch Brom aufnimmt. Die Untersuchung des Bromierungsproduktes des 3,5-Dibrom-*o*-Anisidins (I) hat ergeben, daß nur ein Bromatom eingetreten ist, also hier ein Tribrom-*o*-Anisidin vorliegt. Zur Entscheidung der Frage, ob das Bromierungsprodukt das 3,4,5-Tribrom-2-Aminoanisol (VIII) oder das 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI)



ist, haben wir die Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege über die Diazotierung herangezogen. Aus dem 3,4,5-Tribrom-2-Aminoanisol (VIII) müßte das 3,4,5-Tribromanisol (IX), aus dem 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI) das 3,5,6-Tribromanisol (XII) hervorgehen. Die Entmethylierung des 3,4,5-Tribromanisols (IX) müßte zu dem von M. Kohn und G. Soltész<sup>2</sup> beschriebenen 3,4,5-Tribromphenol (X), die Entmethylierung des 3,5,6-Tribromanisols (XII) müßte zu dem von Bamberger und Kraus<sup>3</sup> entdeckten 2,3,5-Tribromphenol (XIII) führen.

Die Diazotierung des Tribromanisidins wurde in stark schwefelsaurer alkoholischer Lösung durch festes Natriumnitrit vorgenommen, worauf beim Verkochen ein Tribromanisol vom Fp. 82° resultierte. Wir haben das so gewonnene Anisol der Entmethylierung unterworfen. Wir haben dabei ein Tribromphenol erhalten, welches nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf bei 94° schmilzt. Bamberger und Kraus geben für ihr 2,3,5-Tribromphenol den

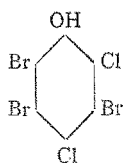
<sup>1</sup> Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 27, 37.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 245 u. f. (1925).

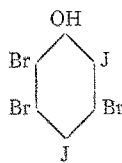
<sup>3</sup> Berl. Ber., 39, 4251.

Fp. 91·5 bis 92·5° an, während das 3,4,5-Tribromphenol (X) nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz<sup>1</sup> bei 129° schmilzt. Unsere Substanz ist demnach mit dem von Bamberger und Kraus entdeckten Tribromphenol bestimmt identisch und unser Tribrom-*o*-Anisidin muß das 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI) sein. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit auch, daß das Benzoylderivat des 3,5,6-Tribromphenols und das Benzoylderivat des 3,4,5-Tribromphenols von Kohn und Soltesz nahezu denselben Schmelzpunkt aufweisen, der Mischschmelzpunkt beider Substanzen jedoch eine beträchtliche Depression gibt. Bamberger und Kraus hatten bei ihrem 2,3,5-Tribromphenol auf die Darstellung der Derivate verzichtet. Da wir durch den von uns geschilderten Weg eine ausreichende Menge beschafft hatten, sind wir in die Lage versetzt worden, das 3,5,6-Tribromphenol näher zu charakterisieren.

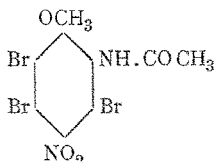
Wir haben das 3,5,6-Tribromphenol mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung behandelt. Das gebildete Chlorierungsprodukt ist der Analyse nach ein Dichlortribromphenol



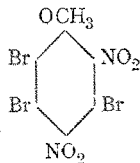
XIV



XV



XVI



XVII

und zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das von M. Kohn und G. Dömötör<sup>2</sup> durch Bromierung des 2,4-Dichlorphenols in Gegenwart von Eisen dargestellten 2,4-Dichlor-3,5,6-Tribromphenol (XIV). Auch der Methyläther unseres Chlorierungsproduktes zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das von M. Kohn und G. Dömötör<sup>3</sup> beschriebene 2,4-Dichlor-3,5,6-Tribromanisol. Durch Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung wurde das 2,4-Dijod-3,5,6-Tribromphenol (XV) dargestellt, welches letzteres überdies in seinen Methyläther, das 1-Methoxy-2,4-Dijod-3,5,6-Tribrombenzol umgewandelt wurde. Bei der Nitrierung des 3,5,6-Tribromanisols (XII) entsteht das 2,4-Dinitro-3,5,6-Tribromanisol (XVII).

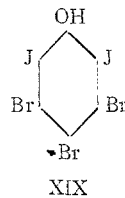
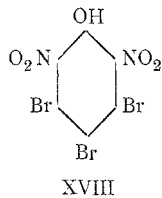
<sup>1</sup> A. a. O.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 47, 215 (1926).

<sup>3</sup> A. a. O.

Zur Charakterisierung des Tribromanisidins mag noch bemerkt werden, daß sein Acetylderivat durch Salpeterschwefelsäure zu 3, 5, 6-Tribrom-4-nitro-2-acetaminoanisol (XVI) nitriert werden kann.

Es war ferner wünschenswert, daß auch die Charakterisierung des von M. Kohn und G. Soltész entdeckten 3, 4, 5-Tribromphenols (X) eine Ergänzung finde. Schon M. Kohn und G. Soltész hatten das 3, 4, 5-Tribromanisol nitriert und sind zum 2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribromanisol gelangt. Wir haben nun die Entmethylierung des genannten Dinitroanisols durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig vorgenommen, wobei das 1-Oxy-2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribrombenzol (XVIII)



entsteht. Außerdem haben wir das 3, 4, 5-Tribromphenol (X) mit Jod und Kali jodiert und so das 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol (XIX) erhalten, dessen Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat das 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromanisol liefert.

### Darstellung des Dibrom-*o*-Anisidins (I).

25 g des käuflichen reinen *o*-Anisidins (1 Mol) löst man in der vier- bis fünffachen Menge Eisessig in einem Weithalskolben und versetzt unter Kühlung mit der theoretischen Menge Brom (2 Mole) in kleinen Anteilen. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein fester Körper, das bromwasserstoffsäure Salz des 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidins aus. Man läßt völlig erkalten, saugt den Niederschlag auf einem trockenen Filter ab und wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach. (Der Körper ist in Eisessig leicht löslich!) Es muß jede Berührung mit Wasser beim Absaugen des Rohprodukts peinlichst vermieden werden, da die noch nicht gereinigte Substanz mit Wasser sofort eine Schwarzfärbung gibt.

### Nitrierung des Dibrom-*o*-Acetanisidids zum Acetylderivat des Dibrompikraminsäuremethylethers (IV).

Erst das auf dem oben beschriebenen Wege gereinigte bromwasserstoffsäure Salz des 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidins zerlegt man, indem man es mit kalter 10% iger Lauge verreibt. Das sich abscheidende Öl, das 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidin, zieht man mit Äther aus; destilliert den Äther vollständig ab, versetzt das zurückgebliebene Öl mit der

drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrids und erhitzt unter Rückfluß 1 bis 1½ Stunden zum lebhaften Sieden. Dann gießt man ins Wasser, wobei das 3,5-Dibrom-*o*-Acetanisidid als fester Körper ausfällt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet scharf im Vakuum. Das trockene feingepulverte Acetylderivat nitriert man in der folgenden Weise: 5 g Substanz werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in ein Gemisch von 75 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure (d. l. 52) und 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nach erfolgter vollständiger Auflösung der Substanz gießt man auf Eisstücke, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz verkohlt über 200°, ohne zu schmelzen. Feine dünne Nadeln.

Die Analysen ergaben:

- |      |          |          |           |                            |                 |       |          |                   |
|------|----------|----------|-----------|----------------------------|-----------------|-------|----------|-------------------|
| I.   | 5.134 mg | Substanz | lieferten | 4.870 mg                   | CO <sub>2</sub> | und   | 0.711 mg | H <sub>2</sub> O. |
| II.  | 4.640 mg | »        | »         | 4.419 mg                   | CO <sub>2</sub> | »     | 0.665 mg | H <sub>2</sub> O. |
| III. | 5.862 mg | »        | »         | 0.538 cm <sup>3</sup>      | N bei 19°       | und   | 728 mm.  |                   |
| IV.  | 0.2454 g | »        | »         | nach Baubigny und Chavanne | 0.2206 g        | AgBr. |          |                   |
| V.   | 0.2282 g | »        | »         | »                          | »               | »     | 0.2082 g | AgBr.             |
| VI.  | 0.1410 g | »        | »         | Zeisel                     | 0.0848 g        | AgJ.  |          |                   |

Gef.: I. 25.88% C, 1.54% H; II. 25.98% C, 1.60% H; III. 10.28% N;  
IV. 38.26% Br; V. 38.78% Br; VI. 7.94% OCH<sub>3</sub>.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: 26.15% C, 1.70% H, 10.17% N, 38.71% Br,  
7.51% OCH<sub>3</sub>.

### Dibrompikraminsäure (VII).

10 g des trockenen, aus Alkohol umkrystallisierten Acetylderivats des 3,5-Dibrompikraminsäuremethyläthers werden in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünf-fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man kühlt ab, gießt dann in Eiswasser, saugt das entacetylierte Rohprodukt gut ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Exsikkator. Die trockene gepulverte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der vierfachen Menge Pyridin über-gossen und 20 bis 30 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Die Reaktion ist dann beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe eine klare Lösung gibt. In diesem Falle gießt man alles in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt einige Stunden stehen und saugt den braunen Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert schließlich aus Ligroin und wenig Benzol (eventuell auch aus wässrigem Alkohol) um. Rote Prismen vom Fp. 150°.

Die Analysen ergaben:

- |      |          |          |           |                       |                 |     |         |                   |
|------|----------|----------|-----------|-----------------------|-----------------|-----|---------|-------------------|
| I.   | 4.873 mg | Substanz | lieferten | 3.665 mg              | CO <sub>2</sub> | und | 0.32 mg | H <sub>2</sub> O. |
| II.  | 4.721 mg | »        | »         | 0.480 cm <sup>3</sup> | N bei 19°       | und | 716 mm. |                   |
| III. | 3.819 mg | »        | »         | 1.711 mg              | Br.             |     |         |                   |

Gef.: I. 20·51<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·73<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 11·20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N; III. 44·80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br.  
 Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: 20·17<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·84<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 11·77<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N, 44·78<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br.

### Bromierung des 3, 5-Dibrom-2-aminoanisols (I) zum 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol (XI).

#### I. Auf trockenem Wege.

Das in der früher beschriebenen Weise dargestellte, mit Eisessig gereinigte bromwasserstoffsaurer Salz des Dibrom-*o*-Anisidins gibt man in eine flache Porzellanschale und übergießt in kleinen Anteilen mit dem drei- bis vierfachen Überschuß der theoretisch berechneten Menge an Brom. Dabei erwärmt man mit einer leuchtenden Flamme die Ränder der Schale, damit der sich entwickelnde Bromwasserstoff keine Feuchtigkeit anzieht. Man läßt über Nacht stehen, verreibt gut in einer Reibschale mit Tetrachlorkohlenstoff, worin das neue 3, 5, 6-Tribrom-*o*-Anisidin schwerlöslich ist, oder mit einer kleinen Menge Essigäthers, saugt ab, wäscht nochmals nach, trocknet im Vakuum und krystallisiert aus Alkohol um. Prismen vom Fp. 102°.

#### II. In Eisessiglösung.

10 g des obenerwähnten bromwasserstoffsaurer Salzes des 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidins suspendiert man in einem Einschliffkolben in wenig Eisessig, gibt berechnete Menge Brom hinzu (auf 1 Mol Substanz 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mole Brom) und kocht am Rückflußkühler 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 2 Stunden lang. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und krystallisiert aus Alkohol um.

- I. 10·259 mg Substanz lieferten 0·3577 cm<sup>3</sup> N bei 19° und 728 mm.  
 II. 0·3020 g » » nach Baubigny und Chavanne 0·4702 g AgBr.  
 III. 0·1319 g » » » Zeisel 0·0892 g AgJ.  
 IV. 0·2389 g » » » » 0·1533 g AgJ.

Gef.: I. 3·90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N; II. 66·26<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br; III. 8·93<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>; IV. 8·48<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONBr<sub>3</sub>: 3·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N, 66·63<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br, 8·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.

### Darstellung des 3, 5, 6-Tribromanisols (XII) aus dem 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol (XI).

100 g des gut gepulverten 3, 5, 6-Tribrom-*o*-Anisidins werden in einem Rundkolben mit 570 cm<sup>3</sup> Alkohol übergossen, wobei der größte Teil der Substanz sich auflöst. Nun gibt man in kleinen Anteilen 100 g konzentrierter Schwefelsäure hinzu unter fortwährendem Schütteln und zeitweiligem Abkühlen, da die Temperatur 20° nicht überschreiten soll. Dann wird etwa die berechnete Menge feingepulverten Natriumnitrits (auf 1 Mol Substanz 1<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol Natriumnitrit) eingetragen. Die ganze Natriumnitritmenge muß in kleinen Anteilen innerhalb 1 Stunde hinzugefügt werden, währenddessen wird der Kolben fortwährend kräftig geschüttelt. Nachdem

man noch  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde geschüttelt hat, tritt schon der charakteristische Aldehydgeruch auf. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazoverbindung versieht man den Kolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die klar gewordene, rot gefärbte Lösung in Wasser, wobei ein braungelber Niederschlag ausfällt, den man absaugt, mit Wasser gut nachwäscht und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 305 bis 312°. Das destillierte und nachher wiederum aus Alkohol umkrystallisierte 3, 5, 6-Tribromanisol schmilzt bei 82°. Dünne Prismen.

- I. 5·080 mg Substanz lieferten 4·550 mg CO<sub>2</sub> und 0·71 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2963 g » » 0·4863 g AgBr nach Baubigny und Chavanne.  
 III. 0·2403 g » » nach Zeisel 0·1755 g AgJ.

Gef.: I. 24·43% C, 1·56% H; II. 69·85% Br; III. 9·64% OCH<sub>3</sub>.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OBr<sub>3</sub>: 24·36% C, 1·46% H, 69·53% Br, 8·99% OCH<sub>3</sub>.

### 3, 5, 6-Tribromphenol (XIII).

5 g des destillierten 3, 5, 6-Tribromanisols werden in einem vollständig trockenen Einschliffkolben in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhält 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß im lebhaften Sieden. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde 5 cm<sup>3</sup> rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Die Reaktion ist beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe mit Lauge eine klare Lösung gibt. Dann gießt man in Wasser, wobei das Phenol zuerst als Öl sich ausscheidet, nach einiger Zeit aber fest wird. Den Niederschlag saugt man ab, wäscht mit wenig Wasser nach, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer 3 bis 5%iger Kalilauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und fällt das 3, 5, 6-Tribromphenol aus dem Filtrat mit 20%iger Schwefelsäure aus. Man saugt ab, reinigt durch Destillation mit Wasserdampf, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert aus wenig Petroläther um. Derbe Prismen vom Fp. 94 bis 95°.

- I. 5·034 mg Substanz lieferten 4·040 mg CO<sub>2</sub> und 0·45 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 4·221 mg » » 3·052 mg Br.

Gef.: I. 21·88% C, 1·00% H; II. 72·30% Br.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub>: 21·76% C, 0·91% H, 72·48% Br.

Das aus dem Phenol nach Schotten-Baumann bereitete Benzoylderivat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Fp. 130° und liefert mit dem Benzoylderivat, welches nach dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Wege gewonnen war, keine Depression des Schmelzpunktes.



### 2, 4-Dinitro-3, 5, 6-Tribromanisol (XVII).

5 g feingepulverten 3, 5, 6-Tribromanisols werden in kleinen Anteilen in 60  $cm^3$  rauchender Salpetersäure (d. 1·52) unter Eiskühlung eingetragen. Nachdem sich die Substanz gelöst hat, gibt man 60  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt auf Eisstücke, saugt den Niederschlag ab, extrahiert mit warmer 3 bis 5%iger Kalilauge, saugt wieder ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Prismen vom Fp. 141 bis 142°.

- I. 5·462 mg Substanz lieferten 0·307  $cm^3$  N bei 20° und 730 mm.  
 II. 3·948 mg » » 2·172 mg Br.  
 III. 0·1504 g » » nach Baubigny und Chavanne 0·1940 g AgBr.  
 IV. 0·2612 g » » » Zeisel 0·1499 g AgJ.

Gef.: I. 6·29% N; II. 55·01% Br; III. 54·89% Br; IV. 7·58% OCH<sub>3</sub>.  
 Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>: 6·44% N; 55·14% Br; 7·13% OCH<sub>3</sub>.

### 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenol (XIV).

15 g trockenen 3, 5, 6-Tribromphenols löst man in 200  $cm^3$  Eisessig auf und leitet unter Kühlung nach Gräbes Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes, mit CO<sub>2</sub> verdünntes Chlorgas in der 2 Molen entsprechenden Menge ein. Dann wird in Wasser gegossen, der abgeschiedene weiße Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Fp. 208 bis 209°.

- I. 5·130 mg Substanz lieferten 3·355 mg CO<sub>2</sub> und 0·10 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·950 mg » » 3·057 mg Halogen.  
 III. 0·1771 g » » nach Baubigny und Chavanne 0·3710 g AgCl+AgBr, während 0·1771 g C<sub>6</sub>HOBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 0·3767 g Halogensilber liefern sollten.

Gef.: I. 17·84% C, 0·21% H; II. 77·39% Halogen.  
 Ber. für C<sub>6</sub>HOBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 18·01% C, 0·25% H, 77·73% Halogen.

M. Kohn und G. Dömötör<sup>1</sup> geben für ihr durch Bromierung des 2, 4-Dichlorphenols dargestelltes 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenol den Fp. 209° an.

### 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromanisol.

5 g rohen 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenols werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und auf dem siedenden Wasserbade 1 Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit 5%iger Lauge, dann mit Wasser gut nach und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 144 bis 145°.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 47, 215 (1926).

- I. 0·3250 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1901 g AgJ.  
 II. 0·1717 g » » » » Baubigny und Chavanne 0·3514 g  
 AgBr+AgCl, während sich für 0·1717 g C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 0·3528 g Halogen-  
 silber berechnen.  
 Gef.: 7·72% OCH<sub>3</sub>.  
 Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 7·49% OCH<sub>3</sub>.

M. Kohn und G. Dömötör<sup>1</sup> geben für das von ihnen, ausgehend vom 2, 4-Dichlorphenol, dargestellte 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromanisol den Fp. 143 bis 144° an.

### 2, 4-Dijod-3, 5, 6-Tribromphenol (XV).

10 g des 3, 5, 6-Tribromphenols werden in einer 10%igen Lösung von 10 g Ätzkali gelöst, dann werden 24 g Jod (3 Mole) in ein Gemisch von 30 g Jodkalium und 30 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen, und diese Jodlösung unter Umrühren in kleinen Anteilen zu der alkalischen Phenollösung hinzugefügt. Man erwärmt gelinde und filtriert in 100 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure hinein. Es fällt das 2, 4-Dijod-3, 5, 6-Tribromphenol aus. Man versetzt zum Zwecke der Entfernung des ausgeschiedenen freien Jods mit konzentrierter wässriger schwefliger Säure, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig um. Fp. 196 bis 197°. Feine dünne Nadeln.

- I. 5·220 mg Substanz lieferten 2·420 mg CO<sub>2</sub> und 0·10 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·977 mg » » » » 3·351 mg Halogen.  
 Gef.: I. 12·64% C, 0·21% H; II. 84·26% Halogen.  
 Ber. für C<sub>6</sub>HOBr<sub>3</sub>J<sub>2</sub>: 12·36% C, 0·17% H, 84·72% Halogen.

### 2, 4-Dijod-3, 5, 6-Tribromanisol.

5 g des 2, 4-Dijod-3, 5, 6-Tribromphenols werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und 1 bis 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, saugt den rohen Methyläther ab, verreibt mit heißer verdünnter Kalilauge, wäscht mit Wasser aus, saugt wieder ab und krystallisiert aus Alkohol um. Feine Nadeln vom Fp. 176 bis 177°.

- 4·860 mg Substanz lieferten 2·575 mg CO<sub>2</sub> und 0·20 mg H<sub>2</sub>O.  
 Gef.: 14·45% C, 0·46% H.  
 Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub>J<sub>2</sub>: 14·08% C, 0·50% H.

### Nitrierung des 3, 5, 6-Tribrom-2-acetanisidids zum 4-Nitro-3, 5, 6-Tribrom-2-acetanisidid (XVI).

10 g trockenen feingepulverten 3, 5, 6-Tribrom-*o*-Anisidins werden in einem Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essig-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 47, 216 (1926).

säureanhydrids übergossen und unter Rückfluß  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden gekocht. Man gießt in Wasser, läßt 1 Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Dann werden 5 g des trockenen feingepulverten 3, 5, 6-Tribrom-2-acetanisidids in ein Gemisch von  $60\text{ cm}^3$  rauchender Salpetersäure (d. 1·52) und  $40\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure in kleinen Anteilen unter Kühlung eingetragen. Nachdem die Substanz sich aufgelöst hat, gießt man unter Umrühren und Kühlung in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser gut nach und kristallisiert aus Alkohol um. Die Substanz verkohlt über  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen. Feine dünne Nadeln.

- I. 5·139 mg Substanz lieferten 4·605 mg  $\text{CO}_2$  und 0·74 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 4·605 mg » » 0·258  $\text{cm}^3$  N bei  $22^\circ$  und 723 mm.  
 III. 3·209 mg » » 1·72 mg Br.

Gef.: I. 24·43% C, 1·61% H; II. 6·16% N; III. 53·60% Br.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_3$ : 24·17% C, 1·57% H, 6·27% N, 53·66% Br.

### Benzoylderivat des 3, 4, 5-Tribromphenols (X).

5 g des nach Angaben von M. Kohn und G. Soltesz<sup>1</sup> dargestellten 3, 4, 5-Tribromphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20%iger Kalilauge übergossen und geschüttelt. Nach einiger Zeit fällt ein fester Niederschlag aus. Man läßt einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab, verreibt ihn mit warmer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um. Dünne glänzende Nadeln vom Fp.  $133^\circ$ .

- I. 4·871 mg Substanz lieferten 6·390 mg  $\text{CO}_2$  und 0·64 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 4·143 mg » » 2·287 mg Halogen.

Gef.: I. 35·78% C, 1·47% H; II. 55·20% Br.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ : 35·88% C, 1·62% H, 55·14% Br.

Die Mischprobe mit dem Benzoat des 3, 5, 6-Tribromphenols gibt eine starke Depression.

### 2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribromphenol (XVIII).

6 g des nach Kohn und Soltesz dargestellten feingepulverten 3, 4, 5-Tribromanisols werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in  $60\text{ cm}^3$  rauchender Salpetersäure (d. 1·52) eingetragen. Nachdem die Substanz sich ganz klar gelöst hat, fügt man  $60\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt unter Umrühren auf Eisstücke, saugt ab, extrahiert den Niederschlag mit warmer 3 bis 5%iger

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

Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach, krystallisiert aus wenig Alkohol um und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene trockene 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dinitroanisol löst man in einem Einschlifffkolben in der vierfachen Menge Eisessig, versetzt mit 10  $cm^3$  66%iger Bromwasserstoffsäure und erhitzt über freier Flamme 2 bis 3 Stunden zum lebhaften Sieden. Währenddessen gibt man jede halbe Stunde 4 bis 5  $cm^3$  rauchender Bromwasserstoffsäure dazu. Wenn eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von Lauge eine klare Lösung gibt, gießt man in Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach. Dann löst man den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge heißer 5%iger Kalilauge auf, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und fällt das Dinitrophenol aus dem Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Der Körper schmilzt, nach Umkrystallisieren aus Ligroin, bei 135 bis 136°.

I. 5·195  $mg$  Substanz lieferten 3·270  $mg$   $CO_2$  und 0·38  $mg$   $H_2O$ .

II. 4·260  $mg$  » » 0·234  $cm^3$  N bei 21·5° und 723  $mm$ .

III. 4·391  $mg$  » » 2·485  $mg$  Br.

Gef.: I. 17·16% C, 0·81% H; II. 6·06% N; III. 56·59% Br.

Ber. für  $C_6HO_5N_2Br_3$ : 17·11% C, 0·23% H, 6·65% N, 56·98% Br.

### 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol (XIX).

8 g des 3, 4, 5-Tribromphenols von M. Kohn und G. Soltész werden in einer 10%igen Lösung von 8 g Ätzkali gelöst, mit Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Andererseits werden 24 g Jod (3 Mole) in einer Mischung von 30 g Jodkalium in 30  $cm^3$  Wasser gelöst und diese Jodlösung in die alkalische Phenollösung unter Umrühren eingetragen. Nachdem alles Jod zugegeben ist, erwärmt man wieder und filtriert in 100  $cm^3$  verdünnter Schwefelsäure hinein, wobei neben dem 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol auch freies Jod abgeschieden wird. Man versetzt mit konzentrierter wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Eisessig um. Fp. 207°.

I. 5·063  $mg$  Substanz lieferten 2·330  $mg$   $CO_2$  und 0·14  $mg$   $H_2O$ .

II. 0·2439  $mg$  » » nach Baubigny und Chavanne 0·2332  $g$  AgBr und 0·1987  $g$  AgJ.

Gef.: I. 12·55% C, 0·30% H; II. 40·69% Br und 44·03% J.

Ber. für  $C_6HOBr_3J_2$ : 12·36% C, 0·17% H, 84·72% Halogen (41·15% Br und 43·57% J).

### 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromanisol.

Das rohe 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dijodphenol übergießt man in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und

20% iger Kalilauge und erhitzt 2 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad. Man läßt erkalten, verdünnt die Lösung mit Wasser, saugt ab, verreibt mit heißer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab und wäscht mit Wasser gut nach. Nach dem Umkrystallisieren erhält man feine dünne Nadeln vom Fp. 190 bis 190·5°

- I. 5·301 mg Substanz lieferten 2·780 mg CO<sub>2</sub> und 0·32 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·759 mg » » 3·099 mg Halogen.  
 III. 0·2269 g » » nach Zeisel 0·0948 g AgJ.

Gef.: I. 14·30% C, 0·67% H; II. 82·44% Halogen; III. 5·51% OCH<sub>3</sub>.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OBr<sub>3</sub>J<sub>2</sub>: 14·08% C, 0·50% H, 82·72% Halogen, 5·19% OCH<sub>3</sub>.

---