

## Über Bromierungen mit Dibromoisocyanursäure unter ionischen Bedingungen, 2. Mitt.:

### Perbromierungen

Von

**W. Gottardi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 15. Juli 1968)

Dibromoisocyanursäure (*DBI*) — in konz. Schwefelsäure, Oleum oder Fluorsulfonsäure gelöst — wird zur einstufigen Perbromierung von aromatischen Verbindungen mit deaktivierenden Gruppen (Substituenten 2. Ordnung) verwendet. Die bei Zimmertemp. durchgeführten Reaktionen sind durch äußerst kurze Reaktionszeiten (z. B. 1 Min. für die Perbromierung von Nitrobenzol in Oleum) und (z. T.) gute Ausbeuten (bis 90%) gekennzeichnet. Der Vergleich mit anderen Bromierungsmitteln aus der Klasse der N—Br-Verbindungen zeigt die große Überlegenheit der *DBI*. Als neue Verbindungen wurden Tetrabrom-o-dinitrobenzol und Dekabromdiphenylketon synthetisiert.

#### *Dibromo Isocyanuric Acid as an Ionic Brominating Agent, II: Perbrominations*

Dibromoisocyanuric acid (*DBI*) in concentrated sulfuric acid, oleum or fluorosulfonic acid is used for one step perbrominations of aromatic compounds with deactivating substituents. The reactions are carried out at room temperature in extremely short reaction times (e.g. 1 min. for the perbromination of nitrobenzene in oleum) and—in part—good yields (near 90%). Comparison with other brominating agents of the N—Br type show the superiority of *DBI*. Tetrabromo-o-dinitrobenzene and dekabromo-diphenylketone were prepared for the first time.

In der ersten Mitteilung<sup>1</sup> wurde über die Verwendbarkeit von *DBI*, gelöst in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. Oleum, zur Monobromierung von aromati-

<sup>1</sup> W. Gottardi, Mh. Chem. **99**, 815 (1968).

schen Verbindungen mit stark desaktivierenden Substituenten berichtet. Es konnte dabei auf das ungewöhnliche Bromierungsvermögen von *DBI* für derartige Substanzen hingewiesen werden, das sich in extrem kurzen Reaktionszeiten bereits bei Zimmertemperatur äußert (z. B. 1 Minute bei der Monobromierung von *m*-Dinitrobenzol in 15% Oleum).

Das starke Bromierungsvermögen zeigt sich aber auch darin, daß die Reaktion bei der Monobromierung nicht stehenbleibt, sondern daß alle Kernwasserstoffe durch Brom ersetzt werden können. Es sind dadurch einstufige Synthesen von aromatischen Perbromverbindungen möglich, die mit den bisher bekannten Bromierungsmitteln nicht möglich waren.

Einstufige Perbromierungen von aromatischen Verbindungen sind im allgemeinen nur bei Benzol selbst oder bei solchen Derivaten bekannt, die Substituenten tragen, welche eine elektrophile Substitution begünstigen (Substituenten 1. Ordnung). So ist durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Katalysatoren ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ) bei Zimmertemp. Perbromierung von Benzol<sup>2</sup> bzw. Phenol<sup>3</sup> zu erreichen.

Die einstufige Perbromierung von Aromaten mit desaktivierenden Substituenten (Substituenten 2. Ordnung) ist nur in seltenen Fällen möglich, da es bei den dabei erforderlichen energischeren Reaktionsbedingungen meistens zu einer Veränderung oder gar zu einer Abspaltung der ursprünglichen funktionellen Gruppe kommt. Als Beispiel für eine ohne Zersetzung verlaufende Reaktion sei die Synthese von Tetrabromphthalsäure aus Phthalsäure und Brom in Oleum bei 200° C<sup>4</sup> erwähnt, während Nitrobenzol mit Brom bei 250° C Tetrabrombenzol<sup>5</sup>, in Gegenwart von Nickel bei 120° C Tetrabromanilin<sup>6</sup> bildet.

Infolge der starken Reaktionsfähigkeit der *DBI* war es nun möglich, die Perbromierungen bei Zimmertemperatur durchzuführen, wobei unter Beachtung der unten angegebenen Reaktionsbedingungen die funktionellen Gruppen keine Veränderung erlitten.

Wie aus der Reaktionsgleichung der ohne Nebenreaktion verlaufenden Perbromierung von Nitrobenzol zu sehen ist, tritt im System weder Brom noch Bromwasserstoff auf:

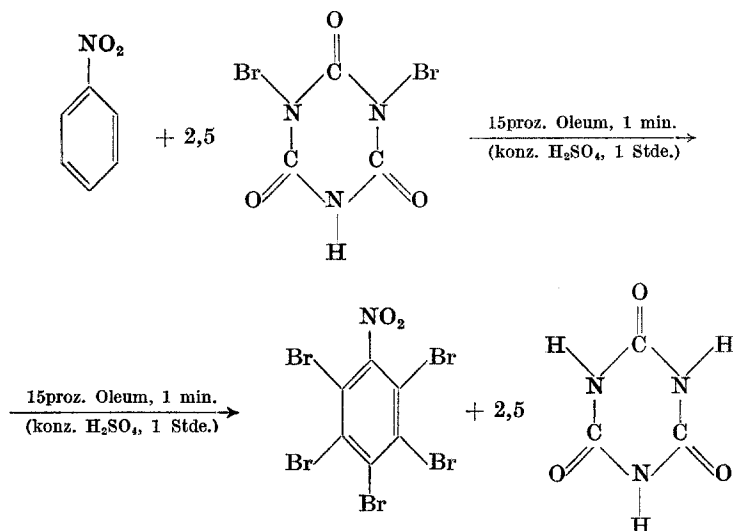
<sup>2</sup> G. Gustavson, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 971 (1877).

<sup>3</sup> M. Kohn und J. Pfeifer, Mh. Chem. **48**, 221 (1927).

<sup>4</sup> D. S. Pratt und C. O. Young, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1416 (1918).

<sup>5</sup> A. Kekulé, Ann. Chem. Pharmac. **137**, 172 (1866).

<sup>6</sup> A. Korczynski, A. Reinholz und E. Schmidt, Roczniki chem. **9**, 731 (1929); Chem. Zbl. **1930**, I, 2076.



Weiters finden in dem stark ionisierenden Medium die für N—Br-Verbindungen charakteristischen radikalischen Seitenkettenbromierungen nicht statt.

Diese drei Faktoren — die Abwesenheit von elementarem Brom und Bromwasserstoff, das Ausbleiben von radikalischen Bromierungsreaktionen sowie die niedere Reaktionstemperatur — dürften die Ursache sein, daß bereits vorhandene Substituenten nicht angegriffen werden und die Bromierung selektiv nur auf die Kernwasserstoffe gerichtet ist.

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionszeiten von Perbromierungen mit DBI (bei 20°C)

| Substrat        | Reaktionsmedium                      |                 |                   |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------|
|                 | konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 15% Oleum       | Fluorsulfon-säure |
| Benzaldehyd     | 95 %, 30 Min.                        |                 |                   |
| Benzoesäure     | 94 %, 30 Min.                        |                 |                   |
| Diphenylketon   | 30,6 %, 2 Stdn.                      |                 |                   |
| p-Nitrotoluol   | 93 %, 1 Stde.                        |                 |                   |
| Nitrobenzol     | 93,5 %, 1 Stde.                      | 93,7 %, 1 Min.  |                   |
| Phthalsäure     |                                      | 89 %, 15 Min.   |                   |
| o-Dinitrobenzol |                                      | 87,5 %, 15 Min. | 94 %, 15 Min.     |
| m-Dinitrobenzol |                                      | 5 %, 1,5 Stdn.  | 16,5 %, 1,5 Stdn. |
| p-Dinitrobenzol |                                      | 72 %, 10 Min.   | 83 %, 15 Min.     |

Inwieweit das stark saure Medium (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oleum, Fluorsulfon-säure) bei den untersuchten Verbindungen, die darin unter Ausbildung

ihrer konjugierten Säuren<sup>7</sup> löslich sind, die Substitution erleichtert oder eine Schutzwirkung auf die funktionellen Gruppen ausübt, kann nicht angegeben werden, da *DBI* nur in diesem Medium so stark bromierend wirkt.

Wie bei den Monobromierungen festgestellt wurde<sup>1</sup>, ist die Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt der verwendeten Säure abhängig und erreicht in absolut wasserfreien Medien (Oleum, Fluorsulfonsäure) den größten Wert. So beträgt die Reaktionszeit der Monobromierung von *m*-Dinitrobenzol in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95,8%) 24 Min, in Oleum (15%) nur mehr 1 Min.

Diese vom Reaktionsmedium stark abhängige Reaktionsfähigkeit von *DBI* wurde bei den hier beschriebenen Perbromierungen insofern berücksichtigt, als die Benzolderivate mit nur einer desaktivierenden Gruppe, wie Benzaldehyd, Benzophenon, Benzoesäure, Nitrobenzol und *p*-Nitrotoluol, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , solche mit zwei desaktivierenden Gruppen, wie Phthalsäure, *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol, in Oleum bzw. Fluorsulfonsäure bromiert wurden (Tab. 1).

Die Perbromierung der letzteren Verbindungen erfolgt in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur sehr langsam (z. B. Phthalsäure) oder unter starker Zersetzung (z. B. *o*-Dinitrobenzol). *m*-Dinitrobenzol erfährt in diesem Medium nur Monobromierung.

Durch Verwendung von Fluorsulfonsäure statt Oleum konnte bei der Perbromierung der Dinitrobenzole die vor allem bei *m*-Dinitrobenzol stark auftretende Zersetzungsreaktion zurückgedrängt und dadurch die Ausbeuten erhöht werden (Tab. 1).

Die katalysierende Wirkung der wasserfreien Perchlorsäure ist der von Oleum und Fluorsulfonsäure gleichzusetzen;  $\text{HClO}_4$  hat den Vorteil, daß das Reaktionsprodukt in Lösung bleibt, wie dies bei der Perbromierung von *o*-Dinitrobenzol festgestellt wurde.

Da bei Verwendung von wasserfreier Perchlorsäure keine Steigerung der Bromierungskraft von *DBI* festgestellt wurde — sym. Trinitrobenzol wird wie in Oleum und Fluorsulfonsäure nicht bromiert — und infolge der unangenehmen Eigenschaften von wasserfreier Perchlorsäure wurden andere Perbromierungen in diesem Medium nicht untersucht.

Die Perbromierung von Acetophenon und Diphenylsulfon, die in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit *DBI* reagieren, wurde auch versucht, es gelang jedoch nicht, definierte Bromierungsprodukte zu isolieren.

Die Reaktionszeiten sind wie bei den Monobromierungen sehr kurz. Zum Unterschied von diesen bleibt das Bromierungsprodukt nicht in Lösung (ausgenommen in wasserfreier Perchlorsäure), sondern fällt aus.

<sup>7</sup> R. J. Gillespie und J. A. Leisten, Quart. Rev. Chem. Soc. [London] 8, 40 (1954).

Daher muß, obwohl das Reaktionsprodukt nach dem Zusammengeben der Reaktionslösungen bei Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach etwa 1 Minute auszufallen beginnt, in Oleum und Fluorsulfonsäure nahezu sofort ausfällt, noch einige Zeit zur Vervollständigung der gegen Ende heterogen ablaufenden Reaktion weitergerührt werden.

Bemerkenswert sind die am Beginn der Reaktion in Oleum und Fluorsulfonsäure auftretenden dunkelgrünen Färbungen, die in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht auftreten.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, filtriert und die entstandene Cyanursäure mit verd.  $\text{NaOH}$  vom Bromierungsprodukt getrennt. Im Falle der alkalilöslichen Perbromcarbonsäuren wurde mit Äther bzw. Benzol, worin Cyanursäure unlöslich ist, extrahiert.

Der Verlauf der Perbromierungsreaktionen hängt wesentlich von den Mengenverhältnissen der Reaktanten ab. Vor allem die schwächer desaktivierten Verbindungen, wie Benzaldehyd und Benzoesäure, müssen mit den stöchiometrisch berechneten Mengen *DBI* zur Reaktion gebracht werden, und zwar in der Art, daß die Lösung des Bromierungsmittels zur Lösung des Substrates gegeben wird, nicht umgekehrt. Ein Überschuß an *DBI* bewirkt eine sofortige Substitution der funktionellen Gruppe, wobei Hexabrombenzol entsteht. Andererseits besteht das Reaktionsprodukt bei Anwendung eines Unterschusses an *DBI* aus einem schwer zu trennenden Gemisch von z. T. nicht perbromierten Produkten.

Nitrobenzol hingegen widersetzt sich bei der Perbromierung in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einer Abspaltung der Nitrogruppe. So wurde nach 25stdg. Reaktion mit dem vierfachen Überschuß an *DBI* reines Pentabromnitrobenzol in 77% Ausbeute erhalten. Dieselben Reaktionspartner lieferten in 15proz. Oleum nach 1 Stde. jedoch nur Hexabrombenzol in 22% Ausbeute. Mit genau äquivalenten Mengen und bei Beachtung der oben angeführten Reaktionsweise zur Vermeidung eines lokalen Überschusses an *DBI* kann Nitrobenzol ohne jede Zersetzung auch in Oleum perbromiert werden, wobei die Reaktion in 1 Min. beendet ist.

Wie in einem gesonderten Versuch festgestellt wurde, ist auch Hexabrombenzol im System *DBI*—Oleum nicht beständig, sondern zersetzt sich unter Bromentwicklung. Aus einer Mischung von Hexabrombenzol und *DBI* (8,3facher Überschuß) konnte nach 22stdg. Reaktion kein Hexabrombenzol mehr isoliert werden.

Bei der Herstellung analysenreiner Präparate wurde Hexabrombenzol als wesentlichste Verunreinigung der z. T. in großer Reinheit anfallenden Rohprodukte bei den alkalilöslichen Perbromcarbonsäuren durch Umfällen, bei den anderen Perbromderivaten durch Umkristallisation bzw. fraktionierte Kristallisation entfernt. Pentabrombenzaldehyd, dessen Löslichkeit der des Hexabrombenzols sehr ähnlich ist, wurde in das Anil übergeführt und als solches gereinigt.

Bei der Untersuchung der Monobromierungen<sup>1</sup> konnte gezeigt werden, daß andere N—Br-Verbindungen unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oleum) entweder Zersetzung erleiden oder aber bedeutend langsamer reagieren als *DBI*. So ist die Reaktionszeit der Monobromierung von Nitrobenzol unter denselben Bedingungen mit Bromantin (1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin) ca. 480mal, und mit *NBS* ca. 600mal so lang als bei Verwendung von *DBI*.

Der Unterschied zwischen Bromantin und *NBS* ist jedoch bei Perbromierungen bedeutend größer. Während nämlich *NBS* auch in Oleum nur eine Monobromierung von Nitrobenzol gestattet, geht die Reaktion mit Bromantin in Oleum bis zum Pentabromnitrobenzol. Mit Dinitrobenzolen reagiert *NBS* überhaupt nicht, während mit Bromantin Perbromierung erreicht werden kann. Allerdings ist z. B. bei der Reaktion mit o-Dinitrobenzol derselbe jodometrisch ermittelte Umsatz an Bromierungsmitteln mit Bromantin nach ca. 70 Stdn., mit *DBI* jedoch bereits nach 2 Min. erreicht (s. Tab. 2).

Tabelle 2. Reaktionszeiten von Perbromierungen mit *DBI* und Bromantin bei 20° C

| Substrat        | Bromantin<br>15 proz. Oleum | <i>DBI</i>                           |               |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------|
|                 |                             | Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 15proz. Oleum |
| Nitrobenzol     | 3 Stdn. (95,6)              | 1 Stdn. (98)                         | 1 Min. (99,5) |
| o-Dinitrobenzol | 70 Stdn. (96,4)             | — *                                  | 2 Min. (96,4) |

\* Reagiert unter starker Zersetzung (Bromentwicklung). In ( ) ist der iodometrisch ermittelte Umsatz an Bromierungsmitteln in Prozent angegeben (äquivalenter Ansatz).

Die vor allem in Oleum und Fluorsulfonsäure auftretenden kurzen Reaktionszeiten und das Reaktionsmedium selbst lassen für die beschriebenen Bromierungsreaktionen mit *DBI* einen ionischen Reaktionsmechanismus erwarten. Inwieweit dies zutrifft und eventuell freie Bromkationen an der Reaktion beteiligt sind, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

### Experimenteller Teil

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen bei Zimmertemp. durchgeführt. Die verwendete konz. Schwefelsäure war 95,8prozentig, das Oleum hatte einen Gehalt von 15% SO<sub>3</sub>.

Die Schmelzpunkte wurden auf einer *Kofler*-Apparatur bestimmt. Die IR-Spektren sämtlicher Perbromverbindungen zeigten die für die Ausgangsverbindungen charakteristischen Gruppenschwingungen.

Tetrabromphthalsäure wurde an Hand einer nach Literaturangabe<sup>4</sup> dargestellten Probe identifiziert (IR-Spektrum, Mischschmelzpunkt).

Die Identität der anderen bereits bekannten Perbromderivate wurde durch Elementaranalyse und Schmp. (Vergleich mit den in der Lit. angegebenen Werten) sichergestellt. Im Falle der Schmelzpunkte ergaben sich zum Teil Differenzen mit den Literaturangaben.

Tetrabrom-o-dinitrobenzol und Dekabromdiphenylketon, welche bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum identifiziert.

#### *Perbromierung von Benzaldehyd*

Zu 0,424 g Benzaldehyd (0,004 Mol) in 10 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden unter Rühren (Magnetriührer) eine Lösung von 2,9 g *DBI* (0,01 Mol) in 50 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei Zimmertemp. wurde auf Eis gegossen, der kristalline Niederschlag abgesaugt, einige Min. mit verd.  $\text{NaOH}$  digeriert, neuerlich filtriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. (nach Trocknen im Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 1,91 g Pentabrombenzaldehyd (95% d. Th.).

Die Reinigung erfolgte über das *Anil*: Schmp. (aus *DMF*): 197—198° C,

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_5\text{N}$ . Ber. C 27,11, H 1,05, Br 69,41, N 2,43.

Gef. C 26,92, H 0,97, Br 69,28, N 2,92.

Schmp. des Pentabrombenzaldehyds (aus  $\text{CHCl}_3$ ): 267° C (Lit.<sup>8</sup>: „bei 270° noch nicht geschmolzen“).

Die l. c.<sup>8</sup> angegebene Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  zu Pentabrombenzoesäure gelang nicht.

$\text{C}_7\text{HBr}_5\text{O}$ . Ber. C 16,78, H 0,2, Br 79,8.

Gef. C 16,38, H 0,23, Br 79,74.

#### *Perbromierung von Benzoessäure*

Zu 0,488 g Benzoessäure (0,004 Mol) in 10 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde eine Lösung von 3,0 g *DBI* in 50 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei Zimmertemp. wurde auf Eis gegossen, filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und 3mal mit je 30 ml Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 1,94 g Pentabrombenzoesäure (94% d. Th.) zurück. Sie wurde in warmer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gelöst, filtriert und mit  $\text{HCl}$  gefällt. Schmp. (aus Alkohol/Wasser 1 : 1): 273° C (Lit.<sup>8</sup> 252° C).

$\text{C}_7\text{HBr}_5\text{O}_2$ . Ber. C 16,26, H 0,19, Br 77,3.

Gef. C 15,86, H 0,2, Br 76,99.

#### *Perbromierung von Diphenylketon*

Zu 0,364 g Diphenylketon (0,002 Mol) in 10 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde eine Lösung von 2,9 g *DBI* (0,001 Mol) in 50 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und 2 Stdn. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Benzaldehyd angegeben. Das Rohprodukt (1,77 g) wurde aus 140 ml *DMF* umkristallisiert und gab 0,54 g Dekabromdiphenylketon (30,6% d. Th.). Schmp. (aus *DMF*): 380 bis 381° C (ohne Zersetzung!).

$\text{C}_{13}\text{Br}_{10}\text{O}$ . Ber. C 16,07, Br 82,3. Gef. C 15,84, Br 81,24.

<sup>8</sup> J. J. Blanksma, Chem. Weekblad **9**, 862 (1912); Chem. Zbl. **1912**, II, 1965.

Das Massenspektrum der Verbindung weist das für Ketone typische Bruchstück  $C_6Br_5CO^+$  auf. Eine exakte Molgewichtsbestimmung war infolge des hohen Molgewichtes (971,3) nicht möglich. Aus der Höhe und Anzahl der Molekülionspitzen läßt sich jedoch die Anwesenheit einer geraden Anzahl (mindestens 8 oder 10) Bromatome im Molekül schließen.

*Perbromierung von p-Nitrotoluol*

Zu 0,685 g p-Nitrotoluol (0,005 Mol) in 10 g konz.  $H_2SO_4$  wurde eine Lösung von 3 g DBI in 50 g  $H_2SO_4$  gegeben und 1 Stde. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Benzaldehyd angegeben. Ausb. 2,1 g Tetrabrom-p-nitrotoluol (93% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol): 222—223° C (Lit.<sup>9</sup> 217,5—218,5° C).

$C_7H_3Br_4NO_2$ . Ber. C 18,56, H 0,66, Br 70,6, N 3,09.  
Gef. C 18,63, H 0,4, Br 69,26, N 3,08.

*Perbromierung von Nitrobenzol*

a) In konz.  $H_2SO_4$

Zu 0,492 g Nitrobenzol (0,004 Mol) in 10 g konz.  $H_2SO_4$  wurde eine Lösung von 3 g DBI in 50 g konz.  $H_2SO_4$  gegeben und 1 Stde. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte, wie beim Benzaldehyd angegeben; Ausb. 1,90 g Pentabromnitrobenzol (93,5% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol): 240—241° C (Lit.<sup>10</sup> 234,5—235,5° C).

$C_6Br_5NO_2$ . Ber. C 13,9, Br 77,1, N 2,7.  
Gef. C 13,83, Br 76,74, N 2,63.

b) In 15proz. Oleum

Zu 0,246 g Nitrobenzol (0,002 Mol) in 10 ml 15proz. Oleum wurde unter starkem Rühren eine Lösung von 1,45 g DBI (0,005 Mol) in 10 ml 15proz. Oleum gegeben. Nach 1 Min. wurde aufgearbeitet. Ausb. 0,97 g Pentabromnitrobenzol (93,7% d. Th.).

*Perbromierung von Phthalsäure*

Zu 0,415 g Phthalsäure (0,0025 Mol) in 10 ml 15proz. Oleum wurde eine Lösung von 1,5 g DBI in 10 ml Oleum gegeben. Nach 15 Min. Rühren wurde auf Eis gegossen, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Extraktion mit etwa 50 ml Benzol (zur Abtrennung der unlöslichen Cyanursäure) und Eindampfen im Vak. ergab 1,03 g Tetrabromphthalsäureanhydrid (89% d. Th.) Es wurde in sied.  $Na_2CO_3$ -Lösung gelöst, filtriert, mit verd.  $H_2SO_4$  die freie Säure ausgefällt und aus  $H_2O$  umkristallisiert. Schmp. (unter Anhydridbildung): 280° C (Lit.<sup>4</sup> 280° C).

Wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich ist, geht Tetrabromphthalsäure beim trockenen Erhitzen bereits bei 80° C in das Anhydrid über.

*Perbromierung von o-Dinitrobenzol*

Zu 0,42 g o-Dinitrobenzol (0,0025 Mol) in 5 ml Fluorsulfonsäure (oder 10 ml 15proz. Oleum) wurde unter Rühren eine Lösung von 1,45 g DBI

<sup>9</sup> W. Qvist, Acta Acad. Abo. **12**, Nr. 7, 3, 20 (1939).

<sup>10</sup> W. Qvist, Acta Acad. Abo. **17**, Nr. 6, 10 (1949).



(0,005 Mol) in 5 ml Fluorsulfonsäure (oder 10 ml 15proz. Oleum) gegeben und nach 15 Min. wie beim Benzaldehyd angegeben aufgearbeitet. Ausb. 1,14 g Tetrabrom-o-dinitrobenzol (94% d. Th.) in Fluorsulfonsäure; 1,06 g (87,5% d. Th.) in Oleum; Schmp. (aus Alkohol): 222—223° C.

$C_6Br_4N_2O_4$  (483,7). Ber. C 14,9, Br 66,05, N 5,79.  
Gef. C 14,82, Br 65,94, N 5,64.

Molgew.: Gef. 483,7 (massenspektrometrisch).

#### *Perbromierung von p-Dinitrobenzol*

Zu 0,42 g p-Dinitrobenzol (0,0025 Mol) in 5 ml Fluorsulfonsäure (oder 10 ml 15proz. Oleum) wurde unter Rühren eine Lösung von 1,45 g DBI (0,005 Mol) in 5 ml Fluorsulfonsäure (oder 10 ml 15proz. Oleum) gegeben und nach 15 Min. aufgearbeitet, wie beim Benzaldehyd angegeben. Ausb. 1,03 g Tetrabrom-p-dinitrobenzol (85% d. Th.) in Fluorsulfonsäure; 0,82 g (72% d. Th.) in Oleum; Schmp. (Zers. aus Alkohol/DMF 5:1): 321—324° C (im Schmelzröhrchen) (Lit.<sup>11</sup> 315° C).

$C_6Br_4N_2O_4$ . Ber. C 14,9, Br 66,05, N 5,79.  
Gef. C 14,78, Br 65,62, N 5,74.

#### *Perbromierung von m-Dinitrobenzol*

Die auf 0° C gekühlten Lösungen von 0,82 g m-Dinitrobenzol (0,005 Mol) und von 2,9 g DBI (0,01 Mol) in je 10 ml Fluorsulfonsäure (20 ml Oleum) wurden nach dem Zusammengeben  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 0° C und anschließend 1 Stde. bei Zimmertemp. (unter Rühren) stehengelassen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Benzaldehyd angegeben. Das Rohprodukt (2,27 g bzw. 1,78 g) wurde mit 300 ml (250 ml) sied. Alkohol behandelt und auskristallisieren gelassen (Hexabrombenzol und wenig Tetrabrom-m-dinitrobenzol). Das aus dem auf etwa 50 ml eingeeengten Filtrat auskristallisierte Produkt (1,12 g bzw. 0,28 g) wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und lieferte 0,4 g (0,12 g) Tetrabrom-m-dinitrobenzol (16,5% bzw. 5% d. Th.; Schmp. 220 bis 230° C). Aus Alkohol: 242° C (Lit.<sup>12</sup> 232,5—233,5° C).

$C_6Br_4N_2O_4$ . Ber. C 14,9, Br 66,05, N 5,79.  
Gef. C 14,95, Br 65,5, N 5,64.

<sup>11</sup> G. S. Hammond, F. J. Modic und R. M. Hedges, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1390 (1953).

<sup>12</sup> W. Qvist, Acta Acad. Abo. **10**, Nr. 5, 10, 40 (1936).