

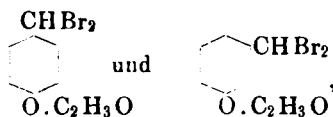
683. W. Richter: Zur Kenntniss halogener Phenole.

(Eingegangen am 10. December 1901.)

Durch frühere Untersuchungen¹⁾ ist nachgewiesen worden, [dass in den Bromirungsproducten des Saligenins und des *p*-Oxybenzylalkohols das Bromatom der Seitenkette bei Weitem beweglicher ist als in dem durch Bromirung von *m*-Oxybenzylalkohol entstehenden Tribrom-*m*-oxybenzylbromid. Es schien von Interesse zu prüfen, ob bei den entsprechenden Oxybenzylbromiden ein ähnlicher Unterschied in der Reactionsfähigkeit bestehe, und es wurde daher versucht, das *m*- und *p*-Oxybenzylbromid darzustellen.

Als Ausgangsmaterial dienten *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd, deren Aldehyd-Sauerstoffatom durch Einwirkung von Phosphorpentabromid gegen zwei Bromatome ausgetauscht wurde, nachdem zuvor das Hydroxyl durch Acetylirung geschützt worden war.

Wider alles Erwarten gelang es nicht, aus den so gewonnenen acetylierten Oxybenzylbromiden

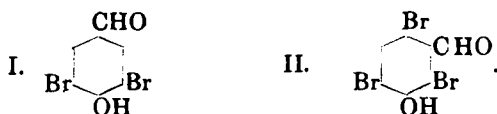


die freien Phenole zu erhalten. Als nämlich zum Zweck der Verseifung Bromwasserstoffgas in die eisessigsäure Lösung der Acetate eingeleitet wurde, bildeten sich die ursprünglichen Oxyaldehyde zurück. In der naheliegenden Annahme, dass diese Rückverwandlung durch den Wassergehalt der Essigsäure bewirkt worden sei, wurden die Versuche mehrfach mit wasserfreiem Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder concentrirter Schwefelsäure wiederholt und gleichzeitig Sorge dafür getragen, dass kein Wasser aus der Luft angezogen werden konnte. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln verlief jedoch die Reaction regelmässig in der angegebenen Weise.

Aehnliche Beobachtungen wurden bei der Bromirung der acetylierten Oxybenzylbromide gemacht; auch wenn man das Brom in völlig wasserfreien Mitteln, wie Chloroform, einwirken liess, erhielt man doch unter gleichzeitiger Verseifung und Austausch der beiden Bromatome gegen Sauerstoff nichts anderes als die bekannten Bro-

¹⁾ Auwers und Büttner, Ann. d. Chem. 302, 131 [1898]; Auwers und Daecke, diese Berichte 32, 3373 [1899]; Auwers und Richter, diese Berichte 32, 3381 [1899].

mirungsproducte der Oxybenzaldehyde, d. h. den Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd (I) und den Tribrom-*m*-oxybenzaldehyd (II)



Wenn schon beim *p*-Oxybenzalbromid diese ausserordentliche Zersetzlichkeit auffällig erscheint, so muss noch mehr befremden, dass die *Meta*-Verbindung das gleiche Verhalten zeigte, da im Allgemeinen *Meta*-Phenolbromide verhältnissmässig beständige Verbindungen zu sein pflegen. Die geringe Beständigkeit dieser Oxybenzalbromide ist auch deswegen überraschend, weil die Verbindung



sich ohne Schwierigkeit darstellen lässt¹⁾ und durchaus so verhält, wie man von einem derartigen Pseudophenol erwarten sollte.

p-Acetoxybenzalbromid. Zur Darstellung dieses Körpers geht man von *p*-Acetoxybenzaldehyd aus, den man durch Kochen von *p*-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Destillation des Reactionproductes erhält. Sdp. 264—265°. Die Ausbeute an Bromid ist am günstigsten, wenn man das Acetat in Portionen von 10—15 g ohne jeden Zusatz eines Lösungsmittels auf 70° erwärmt und nun allmählich das gleiche Gewicht oder etwas mehr Phosphorpentabromid hinzufügt. Erhitzt sich das Gemisch zu stark, so muss man das Eintragen eine Zeit lang unterbrechen. Nach dem Erkalten befreit man das erstarrte *p*-Acetoxybenzalbromid von anhaftendem Phosphoroxobromid durch Verreiben mit fein zerstoßenem Eis, saugt ab und wäscht wiederholt mit Wasser nach. Die zwischen Fliesspapier getrocknete Krystallmasse nimmt man alsdann mit einer Mischung von Ligroïn und Benzol auf, kocht mit Thierkoble 2—3 Stunden und krystallisirt schliesslich die Substanz noch mehrfach aus Ligroïn um.

Der reine Körper bildet schöne, weisse Prismen vom Schmp. 97—98° und löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

0.2000 g Sbst.: 0.2444 g AgBr.

$C_9H_5O_2Br_2$. Ber. Br 51.94. Gef. Br 52.00.

Die weissen Krystalle färben sich bald röthlich, zumal wenn sie dem Licht ausgesetzt sind, können aber in einer trocknen Atmosphäre im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt werden. Nicht ganz reine Prä-

¹⁾ Auwers und Burrows, diese Berichte 32, 3034 [1899].

parate zersetzen sich dagegen schon nach einigen Tagen unter Dunkel-färbung und Abspaltung von Bromwasserstoff. Uebergiesst man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure, so findet eine starke Bromwasserstoffentwicklung statt.

Ueber die Verseifungsversuche ist schon berichtet worden. Auch wenn man das Bromid einige Minuten mit verdünnter Essigsäure kocht, wird der *p*-Oxybenzaldehyd zurückgebildet.

Fügt man zu einer Lösung von *p*-Acetoxybenzalbromid (1 Mol.-Gew.) in Chloroform Brom (2 Mol.-Gew.), gleichfalls mit Chloroform verdünnt, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle, die bei 181° schmelzen und sich auch durch ihre übrigen Eigenschaften als Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd zu erkennen geben.

0.1158 g Sbst.: 0.1572 g AgBr.

$C_7H_4O_2Br_2$. Ber. Br 57.14. Gef. Br 57.77.

m-Acetoxybenzalbromid erhält man, wenn man *m*-Acetoxybenzaldehyd, Sdp. 263°, (10 g) mit dem vierfachen Volumen Chloroform verdünnt und bei einer Temperatur von 30–40° nach und nach mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentabromid versetzt. Es bildet sich ein öliges Reactionsproduct, das man über Nacht stehen lässt, dann zur Entfernung von Phosphorbromid mit Eiswasser behandelt und mit Aether ausschüttelt. Der ätherische Auszug wird acht bis zehn Mal kräftig mit Wasser durchgeschüttelt, dann getrocknet und eingedunstet, der Rückstand mit Benzol und Ligroin aufgenommen und unter Zusatz von Thierkohle vier Stunden gekocht. Nach dem Verdunsten im Vacuum bleibt das Bromid als ein schwach bräunlich gefärbtes Oel zurück, das in Eisessig, Aether, Benzol leicht löslich ist, schwerer beim Erwärmen in Ligroin.

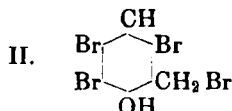
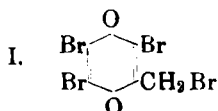
0.1580 g Sbst.: 0.1936 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$. Ber. Br 51.94. Gef. Br 52.13.

Beim Stehen an der Luft spaltet das *m*-Acetoxybenzalbromid sehr bald Bromwasserstoff ab und geht hierbei, gerade wie bei den Versuchen zu seiner Verseifung, in den freien *m*-Oxybenzaldehyd über.

Brom in Chloroformlösung wandelt das Bromid in den Tribrom-*m*-oxybenzaldehyd um.

Auwers und Hampe¹⁾ haben durch Reduction von Tetrabromtoluchinon (I) mit Bromwasserstoffsäure einen Körper erhalten, der den Analysen zufolge das erwartete Tetrabromtoluhydrochinon



¹⁾ Diese Berichte 32, 3015 [1899].

war, jedoch auffallenderweise sich, entgegen den bekannten Regeln, glatt und ohne Zersetzung in Alkali löste. Da diese Untersuchung nur mit sehr kleinen Mengen von Substanz angestellt worden war, blieben Zweifel an der Natur des Reductionsproductes bestehen, und es wurden aus diesem Grunde jene Versuche wiederholt.

Man fand dabei alle Angaben der betreffenden Chemiker bestätigt. Dass in dem Reactionsproduct wirklich ein zweiwerthiges Phenol von der oben gegebenen Formel vorliegt, konnte ausserdem dadurch bewiesen werden, dass die Verbindung durch Eisessig und Zinkstaub zu dem bekannten Tribromtoluchinon vom Schmelzpunkt 203—204° reducirt wurde und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat lieferte.

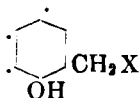
Dieses Diacetat krystallisirt aus Eisessig in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 282—283° und ist leicht löslich in warmem Aceton, schwer in Benzol und heissem Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol.

0.1564 g Sbst.: 0.22507g AgBr.

$C_{11}H_8O_4Br_4$. Ber. Br 61.06 Gef. Br 61.22.

Bei der Digestion mit alkoholischem Kali liefert das Diacetat das ursprüngliche Phenol zurück.

Nachdem durch diese Versuche mit Sicherheit erwiesen war, dass unter Umständen auch Verbindungen von dem Typus



den Charakter gewöhnlicher Phenole besitzen können, stellte man den entsprechenden chlorirten Körper dar, um zu prüfen, ob er sich ebenso verhält. Dies ist in der That der Fall, denn auch das Tetrachlortoluhydrochinon ist in wässrigem Alkali leicht löslich und lässt sich durch verdünnte Säuren unverändert wieder ausfällen. Bei längerer Einwirkung des Alkalis, etwa im Laufe einer Stunde, wird Halogen abgespalten. Ferner lässt sich auch diese Substanz in ein Diacetat verwandeln, aus dem durch alkoholisches Kali das Phenol zurückgebildet wird.

In diesem Phenol ist das Chloratom der Seitenkette auffallend wenig reaktionsfähig. Beispielsweise wird es selbst durch längeres Kochen mit Methylalkohol nicht herausgenommen, während im Allgemeinen Halogenatome in derartiger Stellung durch Alkohole leicht abgespalten werden.

Ebenso indifferent verhält sich das Chloratom anderen Halogenen gegenüber; denn es gelang nicht, einen Austausch gegen Brom und Jod herbeizuführen. Auch gegen Reductionsmittel ist das Chloratom

merkwürdig widerstandsfähig, denn während die analoge Bromverbindung durch Digestion mit Zinkstaub und Eisessig ihr seitenständiges Bromatom verliert, wird das Tetrachlortoluhydrochinon, selbst beim längeren Kochen mit diesen Mitteln fast garnicht angegriffen. Nur sehr geringe Mengen Chlor wurden abgespalten, im Wesentlichen gewann man den Körper unverändert wieder.

Nicht anders steht es mit der Einwirkung organischer Basen. In einem Versuch wurde z. B. das Tetrachlortoluhydrochinon acht Stunden mit Anilin gekocht, ohne dass eine Umsetzung eintrat. Als man denselben Versuch mit dem Diacetat anstellte, wurden beide Acetylgruppen abgespalten und das freie Hydrochinon zurückgebildet; ein Anilidoderivat konnte nicht erhalten werden.

Tetrachlortoluchinon, $C_6Cl_3O_2 \cdot CH_2Cl$, wurde nach der Vorschrift von Gorup¹⁾ durch Digestion von Buchenholztheerkreosot mit Kaliumchlorat und Salzsäure dargestellt. Der Schmelzpunkt der Substanz, der noch nicht angegeben ist, wurde je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 266–270° gefunden.

Tetrachlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3(OH)_2 \cdot CH_2Cl$, stellt man am einfachsten dar, indem man das Chinon in heissem Wasser suspendirt, eine Stunde lang einen kräftigen Strom von schwefliger Säure einleitet und dann das Gefäss 24–36 Stunden verschlossen stehen lässt.

Aus Eisessig krystallisirt der Körper in grossen, glatten, glasglänzenden Tafeln, die anscheinend Krystalleisessig enthalten, da sie beim Erhitzen oder Uebergiessen mit Wasser weiss und porzellanartig werden und zu einem Pulver zerfallen.

Schmp. 228°. Mässig löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol.

0.1216 g Sbst.: 0.2660 g AgCl.

$C_7H_4O_2Cl_4$. Ber. Cl 54.20. Gef. Cl 54.13.

Das Diacetat dieser Verbindung krystallisirt aus Eisessig in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 232°. Leicht löslich beim Erwärmen in Aceton, mässig in Benzol, sehr schwer in heissem Alkohol.

0.1027 g Sbst.: 0.1709 g AgCl.

$C_{11}H_8O_4Cl_4$. Ber. Cl 41.04. Gef. Cl 41.16.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 143, 159 [1867].