

Die Einwirkung des Tribromphenols sowie des ρ -Bromphenols auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid

von

Moritz Kohn und Friedrich Bum.

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1912.)

In Gemeinschaft mit N. L. Müller¹ hat der eine von uns vor drei Jahren zeigen können, daß Tribromphenol bei der Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Phenol neben Brombenzol liefert.

Eine weitere Untersuchung über die Anwendbarkeit dieser Umsetzung schien uns namentlich einladend, da es sich hier um eine prinzipiell neue Reaktion handelt, indem Bromatome in aromatischer Bindung aus einem Kern in einen anderen übertragen werden und gleichzeitig die ursprüngliche Stellung der Bromatome durch Wasserstoffatome eingenommen wird.

Wir haben zunächst Tribromphenol auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken lassen. Die Reaktion ist in diesem Fall eine sehr energische. Man erhält sehr gute Ausbeuten an Phenol und Bromtoluol, wofern während der Umsetzung die Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird. Arbeitet man bei wenig erhöhter Temperatur, so bildet sich neben harzigen Produkten wohl auch Phenol, hingegen läßt sich kein Bromtoluol isolieren.

¹ Monatshefte für Chemie, 1909, p. 407 bis 409.

Wir haben ferner *p*-Bromphenol auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken lassen. Während *p*-Bromphenol¹ mit Benzol und Aluminiumchlorid sich nur in geringem Maße zur Umsetzung bringen ließ, ist hier die Entstehung von Phenol neben Bromtoluol in beträchtlichen Mengen beobachtet worden. Wir mußten in Erwägung der bei den üblichen Bromierungen obwaltenden Substitutionsgesetzmäßigkeiten in dem aus Tribromphenol sowie in dem aus *p*-Bromphenol gewonnenen Bromtoluol die *o*-Verbindung, eventuell ein Gemisch von *o*- und *p*-Verbindung vermuten. Wir waren daher nicht wenig überrascht, als unsere Untersuchung zu dem Ergebnis führte, daß unsere Bromtoluole fast ausschließlich aus *m*-Bromtoluol bestehen. Wir vermuten, daß die isomere Beimengung unseres *m*-Bromtoluols in einer jedenfalls sehr geringen Menge der *o*-Verbindung besteht.

Einwirkung von Tribromphenol auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

I. Bei Wasserbadtemperatur.

35 g Tribromphenol wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 90 g Toluol übergossen und 35 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich bereits in der Kälte grünlich. Wenn das Wasserbad eine Temperatur von etwa 50° angenommen hat, beginnt eine starke Chlorwasserstoffentwicklung. Es wird 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Der braune, noch immer ziemlich dünnflüssige Kolbeninhalt wird sodann abgekühlt und in das mehrfache Volum Wasser unter guter Kühlung eingegossen. Man übersättigt mit starker Kalilauge (1:1), um die Aluminiumverbindungen in Lösung zu bringen. Man hebt sodann die obere Toluolschicht ab und schüttelt die alkalische wässrige Lösung mit Äther aus.

Der ätherische Auszug wird mit der Toluollösung vereinigt. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird über Kaliumcarbonat getrocknet und sodann fraktioniert

¹ Monatshefte für Chemie, 1909, p. 409.

Man erhält schließlich über 40 g vom Siedepunkt 180 bis 182° (unkorr.).

0·1890 g Substanz lieferten 0·3410 g CO₂ und 0·0743 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ Br
C	49·21	49·12
H	4·40	4·12

Nach dem Ergebnis der Analyse liegt mithin Bromtoluol vor. Auch der von uns beobachtete Siedepunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Siedepunkt der Bromtoluole überein. Beim Abkühlen unseres Bromtoluols auf -12° schied sich kein fester Anteil aus. Es kann daher unser Bromtoluol jedenfalls nicht größere Mengen der *p*-Verbindung enthalten.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wird mit 50prozentiger Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert und sodann mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Man trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge mit entwässertem Glaubersalz. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine dickliche Flüssigkeit zurück, welche bei der Fraktionierung 8 g reines, beim Erkalten völlig erstarrendes Phenol vom Siedepunkt 178 bis 182° liefert. Höher siedende Anteile (gebromte Phenole) ließen sich nicht auffinden.

II. Bei 130 bis 140°.

Die in Reaktion gebrachten Gewichtsmengen sind die gleichen wie bei I. Es wurde 3 Stunden auf 130 bis 140° im Ölbad erhitzt. Die übrige Aufarbeitung ebenso wie bei I. Nur wird der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende, die neutralen Produkte enthaltende Rückstand, da er große Harzmengen enthält, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die harzigen Anteile bleiben zurück. Im Destillat lassen sich nur geringe Mengen von Bromtoluol auffinden. Aus der alkalischen Lösung läßt sich hingegen nach dem Ansäuern reines Phenol (7 g) isolieren. Dasselbe zeigt den richtigen Siedepunkt und erstarrt sofort in der Vorlage.

Einwirkung von *p*-Bromphenol auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es werden 20 g *p*-Bromphenol, 80 g Toluol und 25 g Aluminiumchlorid in der im vorangehenden beschriebenen Weise zur Umsetzung gebracht. Man erhitzt 3 Stunden im siedenden Wasserbade. Ausbeute 14 g Bromtoluol vom Siedepunkt 179 bis 183°.

0·2781 g Substanz lieferten 0·5044 g CO₂ und 0·1043 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ Br
C	49·47	49·12
H	4·20	4·12

Ausbeute an reinem, krystallisiertem Phenol 9 g.

Identifizierung der Bromtoluole.

Das aus Tribromphenol gewonnene Bromtoluol wurde nach der Angabe von Rahlis¹ mit Kaliumpermanganat zur Säure oxydiert. Die mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes ausgefällte rohe Brombenzoesäure zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 145 bis 148°.

I. 0·2239 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·3432 g CO₂ und 0·0515 g H₂O.

II. 0·1937 g lieferten 0·1831 g AgBr.

III. 0·1860 g lieferten 0·1747 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₇ H ₅ O ₂ Br
	I	II	III	
C	41·81	—	—	41·79
H	2·57	—	—	2·51
Br	—	40·23	39·97	39·78

¹ Annalen der Chemie, 198, 99.

Da der Schmelzpunkt der *o*-Säure zu 147 bis 148°,¹ beziehungsweise zu 150°² angegeben wird, mußten wir zunächst annehmen, daß *o*-Brombenzoesäure vorliegt, deren Entstehung wir auch erwartet hatten. Wir haben daher käufliches *o*-Bromtoluol mittels Permanganat zur *o*-Brombenzoesäure oxydiert und dieselbe über das Bariumsalz gereinigt. Der Schmelzpunkt dieser reinen *o*-Säure wurde von uns zu 146° gefunden. Ein Gemenge dieser reinen *o*-Brombenzoesäure mit der aus unserem Bromtoluol gewonnenen Brombenzoesäure zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 110 bis 115°. Somit war erwiesen, daß unsere Säure trotz der Übereinstimmung im Schmelzpunkt keine *o*-Brombenzoesäure sein kann. Wir haben dieses Ergebnis auch noch in der Weise bestätigen können, indem wir den Mischschmelzpunkt unserer Säure mit reiner *m*-Brombenzoesäure (Schmelzpunkt 155°) ermittelt haben. Es war keine Depression zu beobachten. Das Gemisch schmolz bei 151°. Die von uns erhaltene Brombenzoesäure ist somit als die *m*-Brombenzoesäure erkannt worden. Die geringe Differenz des Schmelzpunktes unserer Säure (145 bis 148°) gegen den Schmelzpunkt der reinen *m*-Brombenzoesäure (155°) ist jedenfalls auf eine geringe Verunreinigung mit einer isomeren Säure zurückzuführen. Diese Verunreinigung kann lediglich eine Spur der *o*-Säure sein, da die *p*-Säure wegen ihres hohen Schmelzpunktes (251°) ausgeschlossen erscheint.

Wir haben uns schließlich auch noch überzeugt, daß ein Gemenge der reinen, aus *o*-Bromtoluol gewonnenen und über das Bariumsalz gereinigten Säure mit reiner *m*-Säure unter beträchtlicher Depression (110 bis 115°) schmilzt. Mithin ist durch die Oxydation erwiesen, daß das aus Tribromphenol durch die Einwirkung von Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende Bromtoluol hauptsächlich die *m*-Verbindung ist.

Auch das aus *p*-Bromphenol von uns erhaltene Bromtoluol konnte durch die Oxydation als vorwiegend aus *m*-Bromtoluol bestehend identifiziert werden. Die Oxydation wurde hier in

¹ Zincke, Berl. Ber., 7, 1502.

² Rahlis, a. a. O.

derselben Weise vorgenommen, wie im vorangehenden berichtet wurde. Die aus der Lösung des Kaliumsalzes ausgefällte rohe Säure zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 142 bis 143°. Sie wurde zur völligen Reinigung in das Bariumsalz übergeführt. Dasselbe war in Alkohol bei Siedehitze löslich.

Das aus der alkoholischen Lösung auskrystallisierte Salz war jedoch schon äußerlich verschieden von dem aus Alkohol umkrystallisierten *o*-brombenzoesauren Barium. Unser Bariumsalz wurde durch Trocknen auf dem Wasserbade vom anhaftenden Alkohol befreit. Es war in Wasser keineswegs sehr leicht löslich, wie dies vom *o*-brombenzoesauren Barium angegeben ist.

Aus dem Bariumsalz wurde die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure abgeschieden und sodann aus Wasser umkrystallisiert. Wir fanden jetzt den Schmelzpunkt 144 bis 147°.

Ein Gemenge dieses Präparats und reiner über das Bariumsalz gereinigter *o*-Brombenzoesäure schmolz wieder bei 110 bis 115°. Hingegen war der Mischschmelzpunkt mit reiner *m*-Brombenzoesäure 152°. Somit hatten wir *m*-Brombenzoesäure durch Oxydation unseres Bromtoluols erhalten. Wir haben uns endlich auch noch überzeugt, daß ein Gemenge der ausgehend vom Tribromphenol gewonnenen Brombenzoesäure mit der ausgehend vom *p*-Bromphenol gewonnenen Brombenzoesäure ohne Depression von 145 bis 146° schmolz.