

Über einige Bromderivate des Phenols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben

Von

Moritz Kohn und Adolf Fink

(Mit 2 Textfiguren)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1923)

Vor längerer Zeit ist von M. Kohn und N. L. Müller¹ gezeigt worden, daß das Tribromphenol bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid Phenol neben Brombenzol liefert. Später haben M. Kohn und F. Bum² das Tribromphenol sowie das *p*-Bromphenol unter den gleichen Bedingungen mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht, wobei neben Phenol ein Bromtoluol, und zwar merkwürdigerweise das *m*-Bromtoluol sich bildete.

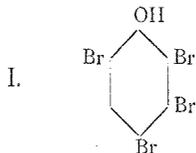
Aus diesen Beobachtungen geht also hervor, daß die zum Hydroxyl orthoständigen Bromatome sowie das paraständige gegen Wasserstoff austauschbar sind. — Eine eingehendere Erforschung dieser interessanten Umsetzungen, bei denen aromatisch gebundene Bromatome im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen bei der Reaktion von Friedel und Crafts sich als beweglich erwiesen hatten, erschien uns verlockend.

Wir haben uns daher zur Aufgabe gestellt, die Beweglichkeit der Bromatome in anderen Bromsubstitutionsprodukten des Phenols zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zwecke zunächst das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (I) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Da bei den eben erwähnten Versuchen von M. Kohn und N. L. Müller sowie von M. Kohn und F. Bum stets neben Phenol höhersiedende Nebenprodukte vermutlich ein Gemisch verschiedener niedriger gebromter Phenole sich gebildet

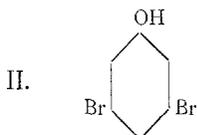
¹ Monatshefte f. Chemie, 1909, 407.

² Monatshefte f. Chemie, 1912, 923.

hatten, mußte auch hier mit einem solchen Verlauf der Reaktion gerechnet werden. Der Erfolg hat indes unsere Erwartungen weit übertroffen, indem diesmal im Reaktionsgemisch überhaupt kein Phenol aufzufinden war, sondern ohne Nebenprodukte ein völlig einheitlicher Körper entstand; der sich als *m*-Bromphenol erwies. —



Diese günstigen Ergebnisse beim Tetrabromphenol haben uns auch bei der analogen Reaktion mit Pentabromphenol Erfolge erwarten lassen. Die Versuche haben gelehrt, daß die Reaktion hier ebenfalls sehr glatt verläuft. Man erhält in geradezu vorzüglicher Ausbeute einen unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierenden und darauf sofort krystallinisch erstarrenden Körper, der nach den Ergebnissen der Analysen ein Dibromphenol ist. In seinen Eigenschaften stimmt dieses Dibromphenol mit dem 1-Oxy-3,5-Dibrombenzol (II) überein, welches F. Blau¹ vor 37 Jahren durch zwei- bis dreitägiges Erhitzen von symmetrischem Tribrombenzol mit



Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf 120 bis 130° neben anderen Produkten erhalten hatte. Später hat Blanksma² diese Substanz aus 3,5-Dibromanilin durch Diazotierung gewonnen. — Sowohl nach der Methode von Blau wie auch nach der von Blanksma ist das 3,5-Dibromphenol nur schwierig in größeren Mengen darstellbar. — Wie im folgenden eingehend erörtert wird, ist das von Bodroux³ angegebene Verfahren zur Gewinnung des Pentabromphenols aus Phenol durch Bromierung desselben in Gegenwart von Aluminiumspänen im hiesigen Laboratorium so modifiziert worden,⁴ daß nunmehr auch größere Mengen von Pentabromphenol rasch zu beschaffen sind. Da überdies, wie bereits erwähnt, der Austritt der drei Bromatome in der Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe unter dem Einflusse von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid sehr glatt verläuft, läßt sich das 3,5-Dibromphenol nunmehr in beliebigen Mengen erhalten. — Aus

¹ Monatshefte f. Chemie, 1886, 630.

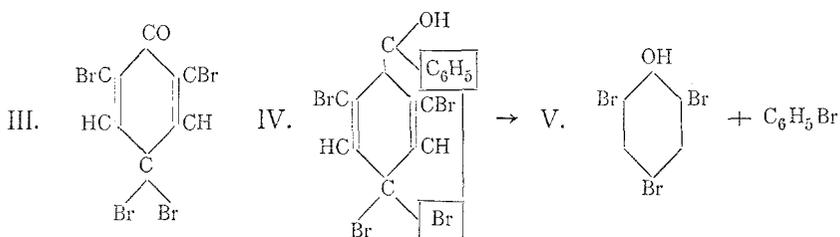
² Zentralblatt, 1908 [I], 724.

³ Comptes rendus, 126, 1283.

⁴ Unter Mitwirkung des Herrn Josua Wiesen.

unseren Beobachtungen über die Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabromphenol sowie auf Pentabromphenol geht also hervor, daß jene Bromatome, die bei der Bromierung des Phenols zuerst eintreten, nämlich die orthoständigen sowie das paraständige, auch zuerst austreten, indem sie durch Wasserstoff ausgetauscht werden; daß hingegen die metaständigen Bromatome der Einwirkung des Benzols in Gegenwart von Aluminiumchlorid widerstehen.

Läßt man Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tribromphenolbrom (III) einwirken, so kann man aus dem Reaktionsgemisch ebenfalls Brombenzol neben Phenol isolieren. Nach der Thieleschen chinoiden Formulierung des Tribromphenolbroms (III)¹



läßt sich diese Reaktion so erklären, daß unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids das Benzol derart an die Carbonylgruppe angelagert wird, daß intermediär ein tertiärer Alkohol (IV) entsteht, dessen Phenylrest mit dem leicht beweglichen paraständigen Bromatom als Brombenzol austritt, wobei Tribromphenol (V) hervorgeht, welches dann in der von M. Kohn und N. L. Müller aufgefundenen Reaktion weiterhin Brombenzol neben Phenol liefert.

Darstellung des 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenols.

Rohes, durch Bromieren von Salizylsäure in 0·1 prozentiger Lösung gewinnbares Tribromphenolbrom wird mit sehr verdünnter Kalilauge² verrieben, rasch abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen auf einem Tonteller nach Benedikts³ Vorschrift mit konzentrierter Schwefelsäure umgelagert. Für die im folgenden beschriebene Reaktion wurde die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz benützt.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabromphenol.

25 g Tetrabromphenol werden mit 70 g Benzol und 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 3 Stunden unter Rückflußkühlung

¹ Thiele und Eichwede, Berl. Ber., 33, 673.

² Diese Verbesserung ist von Auwers und Büttner, Annalen, 302, 140—141, angegeben worden.

³ Annalen, 199, 128 u. f.

unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch reagiert unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung, wobei sich manchmal am Hals des Kolbens eine Violett färbung bemerkbar macht, die scheinbar vom Eisengehalte des angewandten Aluminiumchlorids herrührt, welches mit Phenolen die charakteristische Färbung liefert. Das Reaktionsgemisch wird nach Erkalten allmählich in Wasser eingetragen, welches vorher mit roher Salzsäure angesäuert wurde. Die Zersetzung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, während sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ansammelt. Hierauf wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Auszüge mit Kalilauge versetzt, welche den sauren Anteil aufnimmt, während der neutrale im Äther bleibt. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand destilliert. Unter einem Druck von 748 *mm* geht alles ohne einen Vorlauf von 226 bis 230° (unkorrigiert) als ein kaum gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute 6 g.

Aus der von den alkalilöslichen Anteilen befreiten, die neutralen Produkte enthaltenden ätherischen Lösung wird durch Abdestillieren der Äther verjagt. Der Rückstand wird der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, um die flüchtigen Anteile von einer kleinen Menge harziger Nebenprodukte zu befreien. Das mit Wasserdampf übergegangene, schwere Öl wird vom Wasser im Scheidetrichter getrennt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation gewinnt man Brombenzol vom richtigen Siedepunkt.

Der phenolische, bei 226 bis 230° übergehende Anteil wurde benzoyliert und durch die Analyse des Benzoylderivates festgestellt, daß ein Monobromphenol vorliegen muß. Da nun im Hinblick auf den Siedepunkt das Orthobromphenol ausgeschlossen erscheint, konnte es sich entweder um das Parabromphenol oder um das Metabromphenol oder um ein Gemenge von Meta- und Parabromphenol handeln. Auf folgendem Wege ist einwandfrei nachgewiesen worden, daß das Metabromphenol vorliegt:

Durch Benzoylierung reinsten, krystallisierten *p*-Bromphenols und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde *p*-Bromphenylbenzoat vom Schmelzpunkt 105 bis 107° erhalten (Peratoner und Vital¹ geben 102 bis 103°, Kauschke¹ 102° an).

Unsere Substanz liefert ein völlig einheitliches, aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln anschließendes Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 87 bis 89°, welches schon äußerlich völlig verschieden ist von dem in Blättchen krystallisierenden *p*-Bromphenylbenzoat.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

¹ Beilstein, II. Ergänzungsband, 717.

- I. 0·1641 g lieferten 0·0517 g H₂O und 0·3387 g CO₂.
 II. 3·345 mg lieferten 6·940 mg CO₂ und 1·10 mg H₂O.
 III. 3·056 mg lieferten 6·325 mg CO₂ und 1·00 mg H₂O.
 IV. 3·744 mg lieferten 1·078 mg Br.
 V. 3·524 mg lieferten 0·998 mg Br.
 VI. 0·2010 g lieferten bei der Cariusbestimmung 0·1337 g AgBr.
 Gef.: I. C 56·29⁰/₁₀, H 3·49⁰/₁₀; II. C 56·58⁰/₁₀, H 3·67⁰/₁₀; III. C 56·45⁰/₁₀,
 H 3·66⁰/₁₀; IV. Br 28·79⁰/₁₀; V. Br 28·31⁰/₁₀; VI. Br 28·31⁰/₁₀.
 ber. für C₁₃H₉BrO₂: C 56·32⁰/₁₀, H 3·24⁰/₁₀, Br 28·87⁰/₁₀.

Es liegt somit *m*-Bromphenylbenzoat vor.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz mit:

Die Krystalle, die durch Abkühlung warmer alkoholischer Lösung erhalten wurden, ebenso das mir übergebene Präparat ließen leider eine Berechnung der Elemente nicht zu, da auch die bei langsamer Abkühlung erhaltenen, sehr langen Spieße nicht mehr als drei gut reflektierende Flächen lieferten. Die besten Krystalle, wenn auch kleiner, erhielt man durch nicht allzu langsames Abkühlen einer ziemlich konzentrierten Lösung. Es waren aber auch hier nur die als Pinakoide aufgefaßten Flächen, allerdings tadellos spiegelnd, am Goniometer einstellbar, an Stelle eines Domas (101) trat ein gekrümmter Komplex auf, der auch keine hervortretenden Reflexpunkte aufwies.

Aus den Messungen, die an 5 Krystallen angestellt wurden, ergab sich für die Endfläche die Position $\varphi = 5^{\circ}58$, $\rho = 15^{\circ}09$, der Winkel der beiden Pinakoide der Prismenzone ν war $67^{\circ}26$. Daraus berechnen sich die beiden anderen Flächenwinkel $\lambda = 74^{\circ}56$, $\mu = 88^{\circ}26$.

Die Substanz gehört also dem triklinen System an, wie dies bei dem asymmetrischen Molekül zu erwarten war und auch durch die optische Untersuchung bestätigt wurde.

Durch die breitere Fläche der Nadeln (010) sieht man eine optische Achse etwas schief austreten, und zwar im spitzen Winkel. Die Achsenebene bildet mit der Normalen auf die Prismenkante etwa 15° , die Auslöschungsschiefe variiert je nach der etwas schiefen Lage der Krystalle wegen der Nähe der optischen Achse sehr stark (11 bis 40° , bei glatter Lage auf der breiteren Fläche scheint sie etwa 22° zu betragen). In der Richtung der Achsenebene liegt γ , also dürfte α spitze Bisektrix sein, der Achsenbalken ist nahezu geradegestreckt, $2V$ also jedenfalls nahe an 90° . Die Doppelbrechung ist sehr hoch, dünne Nadeln zeigen trotz der Nähe der optischen Achse bereits weiß höherer Ordnung.

Darstellung des Pentabromphenols aus Phenol.

Bei der im folgenden beschriebenen Bromierung ist die Verwendung absolut trockener Materialien und Gefäße unbedingt erforderlich.

Ein etwa 500 cm³ fassendes Pulverglas wird mit einem Kork, in dem ein 50 cm langes und 1 cm weites Steigrohr eingesetzt ist, verschlossen. Man gießt 100 cm³ trockenes Brom ein und fügt von oben 3 g Aluminium in Form frisch abgekneifter,¹ kleiner Stückchen allmählich zu. Die Bildung des Aluminiumbromids kommt rasch in Gang. Es macht sich zunächst ein zischendes Geräusch bemerkbar, worauf jedes einzelne Aluminiumstückchen auf der Oberfläche des Broms verbrennt. Es ist zweckmäßig, ein frisches Stückchen erst einzuwerfen, bis das früher eingeworfene verbrannt ist. Ist alles Aluminium eingetragen und die Lösung des AlBr₃ in Brom erkaltet, so

¹ Wenn die Aluminiumspäne einige Zeit an der Luft liegen bleiben, werden sie passiv: beim Einwerfen in das Brom erfolgt dann keine Reaktion.

werden 10 g Phenol in kleinen Anteilen im Laufe einer Stunde zugesetzt. Die Reaktion geht unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Man läßt das Gemisch 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; hierauf wird aus dem schief gestellten Pulverglas auf dem Wasserbade die Hauptmenge des überschüssigen Broms verjagt. Der Rückstand wird zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure verrührt, um die Aluminiumverbindungen und die Bromreste zu entfernen. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure mehrmals aus und trocknet im Xylolbad. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol ist die Substanz rein.

Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben Körners¹ 225°. Ausbeute: 30 g reiner, bereits umkrystallisierter Substanz aus 10 g Phenol.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Pentabromphenol.

45 g Pentabromphenol werden unter den oben für Tetrabromphenol angegebenen Bedingungen mit 150 g Benzol in Gegenwart von 100 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Der alkalilösliche Anteil wird nach dem Verjagen des Äthers aus einem Fraktionierkolben destilliert. Es geht alles unter einem Druck von 750 mm ohne einen Vorlauf bei 274 bis 276° (unkorrigiert) über. Das Destillat erstarrt zu einem kompakten Krystallkuchen, der nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 81° schmilzt. Ausbeute 20 g.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- | | | | | | | | | |
|------|----------|----------|-----------|-----------------------------------|-----------------|-----|----------------------|--------------------------------|
| I. | 3·890 mg | Substanz | lieferten | 4·085 mg | CO ₂ | und | 0·69 mg | H ₂ O. ² |
| II. | 4·051 mg | » | » | 4·285 mg | CO ₂ | und | 0·67 ₄ mg | H ₂ O. |
| III. | 4·980 mg | » | » | 3·150 mg | Br. | | | |
| IV. | 3·204 mg | » | » | 2·023 mg | Br. | | | |
| V. | 0·2303 g | » | » | beim Glühen mit Kalk 0·3421 AgBr. | | | | |

Gef.: I. C 28·64⁰/₁₀, H 1·94⁰/₁₀; II. C 28·85⁰/₁₀, H 1·85⁰/₁₀; III. Br 63·25⁰/₁₀;
 IV. Br 63·14⁰/₁₀; V. Br 63·22⁰/₁₀;

ber. für C₆H₄Br₂O: C 28·57⁰/₁₀, H 1·59⁰/₁₀, Br 63·49⁰/₁₀.

Schon Blau³ hat diesen Körper durch Destillation im Wasserstoffstrom aus einer kleinen Retorte gereinigt, gibt jedoch leider in seiner Arbeit den Siedepunkt nicht an, da er offenbar der Meinung war, daß dieses Phenol erst oberhalb der Thermometergrenze destilliere. Den Schmelzpunkt hat Blau zu 76·5° gefunden.

¹ Annalen, 137, 210.

² Die Mikroelementaranalysen danken wir Herrn Dr. A. Schoeller.

³ Monatshefte f. Chemie, 1886, 630 u. f.

Blanksma¹ gibt in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen 81° an.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform folgendes mit:

Das sublimierte Produkt bildet eine zusammengebackene, schwach rosa gefärbte Krystallmasse, aus der zur Messung geeignete Krystalle nicht isolierbar waren. Es wurde daher ein Teil aus Petroläther durch Abkühlen der warmen Lösung umkrystallisiert und langnadelförmige Krystalle erhalten. Dieselben sind stark doppelbrechend, in der Längsrichtung liegt die spitze Bisektrix α , der Achsenwinkel konnte nicht gemessen werden, er dürfte gegen 80° betragen.

Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an und sind nach der *b*-Achse gestreckt, Spaltbarkeit wurde beobachtet: eine sehr gute, welche der als 100 gewählten Fläche entspricht, und eine deutliche nach 010. Es war jedoch wegen der Dünne der Nadeln nur sehr schwer möglich, Spaltblättchen nach letzterer Fläche zu erhalten. Dieselben zeigten eine Auslöschungsschiefe von β gegen eine der geraden Begrenzungsebenen von zirka 8°. Ungefähr senkrecht auf 100 steht die optische Normale, wenig geneigt gegen die Normale auf 001 die stumpfe, positive Bisektrix. Die Messungen, welche die aus den optischen Verhältnissen schon erkennbare, große Annäherung an die Symmetrie des rhombischen Systems noch auffallender zeigten, wurden bei Polarstellung der Orthodomenezone ausgeführt.

Es ergab sich das Achsenverhältnis $a : b : c = 3.5576 : 1 : 5.3019$,
 $\beta = 90^\circ 14\frac{3}{4}' = 180 - \mu$.

Nr.	Bst.	Symb.	Fl.-Anz.	φ	ρ	Kant.-W.
1	<i>c</i>	001	18	0° 12.	90	<i>c</i> : <i>d</i> 56° 01
2	<i>a</i>	100	17	90	90	<i>c</i> : <i>e</i> 56 15
3	<i>d</i>	101	13	56 13.	90	<i>c</i> : <i>a</i> 89 47
4	<i>e</i>	$\bar{1}01$	19	— 56 03	90	<i>m</i> : <i>d</i> 75 53
5	<i>f</i>	$\bar{1}02$	2	— 36 55	90	<i>m</i> : <i>e</i> 75 55
6	<i>m</i>	110	16	89 56.	15 42	

Die Rangordnung der Flächen nach der Größe ist *c* (001), *e* ($\bar{1}01$), *d* (101), *a* (100), *m'''* ($\bar{1}10$), *m* (110).

Eine *m*-Fläche ist nämlich konstant kleiner entwickelt als die andere, wie dies aus der Fig. 1 ersichtlich, ein Anhaltspunkt für die Annahme einer noch niedrigeren Symmetrie war jedoch sonst nicht vorhanden.

Die Figur stellt den Krystall senkrecht auf die Orthodomenezone gesehen dar, da die gewöhnliche Projektionsebene eine ungeeignete Lage gegen die Prismenfläche besaß. Links ist der Krystall durch eine Spaltfläche nach *b* abgeschnitten.

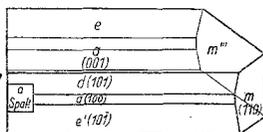


Fig. 1.

Das Benzoylderivat wird in der gleichen Weise wie das im Vorangehenden bereits erwähnte *m*-Bromphenylbenzoat dargestellt und ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von kleinen Nadelchen. Die vakuumtrockene Substanz schmilzt bei 80°.

¹ Zentralblatt, 1908, I, 724.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1644 g Substanz lieferten 0·0349 g H₂O und 0·2640 CO₂.

II. 0·2017 g » » nach Carius 0·2131 g AgBr.

Gef.: I. C 43·80⁰/₀, H 2·36⁰/₀; II. Br 44·96⁰/₀;

ber. für C₁₃H₈Br₂O₂: C 43·82⁰/₀, H 2·24⁰/₀, Br 44·94⁰/₀.

Die Isolierung des Brombenzols aus der die neutralen Anteile enthaltenden ätherischen Lösung erfolgt in der früher bereits beschriebenen Weise.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tribromphenolbrom (III).

Die Umsetzung wird hier in derselben Weise und mit denselben Gewichtsmengen vorgenommen, wie die bereits geschilderte des Tetrabromphenols mit Benzol und Aluminiumchlorid. Man erhält bei der Verarbeitung, wenn die Erhitzungsdauer genügend lange war (etwa 4 Stunden), fast nur reines, in der Vorlage erstarrendes Phenol von richtigem Siedepunkt; bei kürzerer Erhitzungsdauer beobachtet man neben Phenol auch höhersiedende Fraktionen, die offenbar ein Gemisch von verschiedenen Bromphenolen darstellen.¹

Gelegentlich der Beschäftigung mit den Bromderivaten des Phenols haben wir dieselben durch einige, bisher nicht beschriebene Verbindungen charakterisiert.

Während vom Trichlorphenol längst bekannt ist, daß es unter Atmosphärendruck unzersetzt destilliert, haben die bisherigen Beobachtungen über das Verhalten des 2, 4, 6-Tribromphenols bei höherer Temperatur nur ergeben, daß es leicht sublimiert. Wir haben gefunden, daß das Tribromphenol sich unter Atmosphärendruck zum Teile bei gleichzeitiger Bromwasserstoffentwicklung unzersetzt destillieren läßt. Das Destillat, welches von 282 bis 290° (unkorrigiert) unter einem Druck von 746 mm übergeht, ist wohl schwach gelblich gefärbt, erstarrt aber augenblicklich und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther völlig schmelzpunktrein.

Der Rückstand im Destillierkolben ist eine dunkle, harte Masse, die in Toluol löslich ist und auf Zusatz von Alkohol in Form einer bräunlichen, pulvrigen Fällung zur Ausscheidung kommt.

Der Methyläther des Tribromphenols, das Tribromanisol ist von Reinecke² durch Bromierung von Anissäure erhalten worden.

¹ Auch bei den Versuchen von M. Kohn und N. L. Müller, Monatshefte, 1909, 407, wie auch bei den Versuchen von M. Kohn und F. Bum, Monatshefte, 1912, 923, waren neben Phenol Fraktionen gewonnen worden, die als ein Gemisch von verschiedenen gebromten Phenolen aufgefaßt werden mußten..

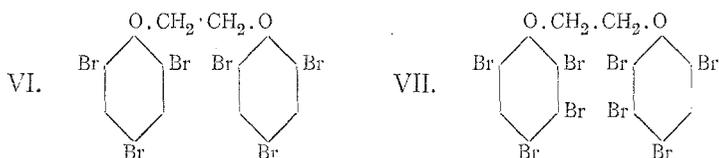
² Zeitschrift für Chemie, 1866, 366.

Auf rascherem und wesentlich bequemerem Wege kommt man zu dieser Substanz durch Methylierung des Tribromphenols mit Alkali und Dimethylsulfat. Bemerkenswert erscheint uns, daß das Tribromanisol unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destilliert. Siedepunkt 279 bis 299°. Hier siedet merkwürdigerweise der Methyläther etwas höher als das Phenol, während sonst in der Regel der Siedepunkt des Methyläthers niedriger liegt als der des Phenols.

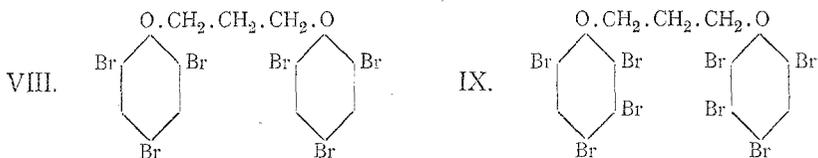
In der gleichen Weise wie das Tribromanisol, läßt sich das Tetrabromanisol und das Pentabromanisol aus Tetrabromphenol, beziehungsweise Pentabromphenol gewinnen.

Von Bromderivaten des Äthylendiphenyläthers ist bisher nur kurz ein Tetrabromderivat unbekannter Struktur beschrieben worden. Diesen Körper hat E. Lippmann¹ durch Bromierung des Äthylendiphenyläthers in Chloroformlösung dargestellt.

Zum Hexabromäthylendiphenyläther (VI), beziehungsweise zum Oktobromäthylendiphenyläther (VII) gelangt man, wenn man Tri-



bromphenol, beziehungsweise Tetrabromphenol mit Äthylenbromid, zum Hexabromtrimethyldiphenyläther (VIII), beziehungsweise zum Oktobromtrimethyldiphenyläther (IX), wenn man Tribromphenol,



beziehungsweise Tetrabromphenol mit Trimethylenbromid in Gegenwart von Natriumalkoholat umsetzt.

Der Äthylendiphenyläther schmilzt höher, als der Trimethyldiphenyläther.² Ferner hatte sich aus den Arbeiten von M. Kohn und F. Wilhelm,³ sowie aus den Arbeiten von M. Kohn und L. Safrin³ über Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole ergeben, daß auch hier stets die Äthylenäther des betreffenden Phenols höher schmelzen, als seine Trimethylenäther. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen haben wir gefunden, daß der Hexabromäthylendiphenyläther, beziehungsweise der Okto-

¹ Zeitschrift für Chemie, 1869, 447.

² Beilstein, II., 655 (3. Auflage).

³ Monatshefte für Chemie, 1922, 545 u. f.

bromäthylendiphenyläther höher schmilzt, als der Hexabromtrimethylendiphenyläther, beziehungsweise der Oktobromtrimethylendiphenyläther.

2, 4, 6-Tribromanisol.

Tribomphenol (1 Mol) wird in einer Stöpselflasche in überschüssiger 10prozentiger Kalilauge gelöst und dann Dimethylsulfat ($1\frac{1}{4}$ Mol) in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln zugefügt. Unter lebhafter Erwärmung scheidet sich das Tribromanisol aus. Man überläßt das Gemisch mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, fügt dann neuerlich etwas Kalilauge und Dimethylsulfat hinzu und erwärmt in einem Kolben eine halbe Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbad. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich nach. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 87° in Übereinstimmung mit den Angaben Reineckes.¹

Unter Atmosphärendruck destilliert die Substanz völlig unzersetzt von 297 bis 299° (unkorrigiert); das Destillat wird sofort fest.

Die Analyse ergab:

$0\cdot1485$ g vakuumtrockene Substanz lieferten nach Carius $0\cdot2428$ g AgBr.

Gef.: Br. $69\cdot58\%$;

ber. für $C_7H_5Br_3O$: Br $69\cdot57\%$.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform mit:

Aus Alkohol bei langsamem Abkühlen erhält man sehr lange, aber dünne Nadeln, die, wie Dibromphenol nach der *b*-Achse gestreckt, bei starker Doppelbrechung α in der Längsrichtung zeigen. Die Flächen der Orthodomenezone (*c* und Spaltfläche *a*) zeigen ebenso optische Normale und eine sehr stumpfe \pm Bisektrix nahezu senkrecht auf die Blättchenebene. Es kann daher die Spaltbarkeit nur nach zwei aufeinander nahezu senkrechten Ebenen der Orthodomenezone, außerdem noch nach 010 gehen. Letztere Spaltbarkeit war am Goniometer bestimmbar, aber es war wegen der Dünne der Nadeln nicht möglich, dünne Blättchen nach dieser Fläche zu erhalten.

Die Messung, die auch hier wieder bei Polarstellung der Orthodomenezone erfolgte, ergab eine große Ähnlichkeit der Winkel mit Dibromphenol, aber auch mit den von F. M. Jäger² gemessenen $1\cdot246$ und $1\cdot235$ Tribromtoluolen. Es wurde darum die Buchstabenbezeichnung Jägers adoptiert, hingegen die Aufstellung entsprechend dem Dibromphenol geändert, da sich die auch noch vorhandene Annäherung an die Symmetrie des rhombischen Systems, sowie die gegenseitigen Beziehungen der drei Substanzen besser erkennen lassen. Zum Vergleich mit den Messungen Jägers sind dessen Winkel, zum Teil umgerechnet auf zweikreisige Messung, angeführt. Die *D* des Tribromanisols wurden mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung zu $2\cdot4912$ bestimmt, daraus ergibt sich das Äquivalentvolumen zu $138\cdot41$.

Achsenverhältnis: $a : b : c$ $2\cdot0461 : 1 : 3\cdot1888$ $\beta = 92^\circ 20' 10''$.

Top. Parameter: $\chi : \psi : \omega$ $5\cdot6656 : 2\cdot769 : 8\cdot830$. (Für Tribromtoluol nach Jäger: $a : b : c$ $2\cdot1206 : 1 : 3\cdot0550$ $\beta = 95^\circ 06'$. $\chi : \psi : \omega = 5\cdot801 : 2\cdot740 : 8\cdot370$).

¹ Zeitschrift für Chemie, 1866, 366.

² Zeitschr. f. Kryst., 38, 1904, p. 576.

Bstb.	Symbol		Anz. d. Fl.	Gemessen		Berechnet		Jäger	
	Hl.	J.		φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
a	001	100	19	2° 32'	90° —	2° 20' 10"	90°	5° 06'	90°
s	100	102	20	90 —	90 —	90 —	90	90 0	90
r	101	101	18	57 59	90 —	58 00 .	90	56 59	90
c	101	001	20	56 40	90 —	56 38 .	90	53 41	90
f	102	104	2	39 50	90 —	39 22 .	90	— —	—
g	102	102	4	36 40	90 —	36 28 —	90	— —	—
q	011	110	8	2 20	17 24'	2 20 —	17 24 .	— —	—
o	121	111	4	58 05 .	16 32 .	58 00 .	16 29	56 59	16 51'

Kantenwinkel:

Bstb.	Symbol	Tribromanisol	Tribromtoluol
c : s	101 : 100	32° 00'	36° 19'
r : s	101 : 100	33 20	33 01
r : a	101 : 001	55 27	51 53
c : r	101 : 101	65 22	69 20
c : q	101 : 011	80 16	— —
a : q	001 : 011	72 34	— —
c : o	101 : 121	83 13	84 09
a : o	001 : 121	80 47.	79 41.
o : o'	121 : 121	33 05	33 42

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die als ω-Achse gewählte Richtung für Tribromtoluol kleiner, die χ-Achse etwas größer ist, φ bleibt fast gleich. Die Abweichung des Winkels β von 90° ist bei Tribromtoluol bedeutend größer als bei Tribromanisol. Daraus wird wahrscheinlich, daß die substituierte Methylgruppe nahe der als c-Achse gewählten Richtung gestellt sein muß, die drei Wasserstoffatome derselben, wie ja stets angenommen, nach Tetraederecken vom Kohlenstoffatom aus gelegen, mithin nicht in der Ebene des Benzolkernes sind. Wie sich die Abweichung von der rechtwinkligen Lage bei Dibromphenol, von dem sich leider wegen Löslichkeit die Dichte nicht bestimmen ließ, erklärt, muß dahingestellt bleiben. Der Benzolkern selbst dürfte, nach der deutlich pseudo-hexagonalen Anlage der Orthodomenezone, in der Symmetrieebene liegen.

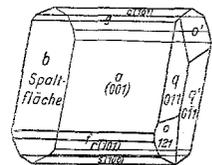


Fig. 2.

Fig. 2 gibt ein perspektives Bild der Krystalle von Tribromanisol, in ähnlicher Stellung wie bei Jäger.

2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol.

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise, wie die des Tribromanisols. Das aus Alkohol umkrystallisierte, in Nadelchen anschließende Präparat schmilzt bei 105 bis 106°.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1924 g vakuumtrockene Substanz lieferten beim Glühen mit Kalk 0·3392 AgBr.
 II. 0·1073 g Substanz lieferten nach Carius 0·1908 g AgBr.
 III. 3·124 mg » » 2·362 mg Br.
 IV. 3·025 mg » » 2·292 mg Br.

Gef.: I. Br 75·02⁰/₀; II. 75·65⁰/₀; III. 75·61⁰/₀; IV. 75·77;
 ber. für C₇H₄Br₄O: Br = 75·47⁰/₀.

Pentabromanisol.

Wegen der schweren Löslichkeit des Kaliumsalzes des Pentabromphenols methyliert man hier in Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 173 bis 174°. Sie ist auch in kochendem Weingeist schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten als Krystallmehl aus; unter dem Mikroskop sieht man Nadeln.

3·152 mg lieferten 2·510 mg Br.

Gef.: Br = 79·63⁰/₀;
 ber. für C₇H₃Br₅O: 79·53⁰/₀ Br.

Hexabromäthylendiphenyläther (VI).

14 g Tribromphenol werden in einer aus 1 g Na und 40 g Alkohol frisch dargestellter Natriumalkoholatlösung gelöst. Man setzt 4 g Äthylbromid hinzu und erhitzt das Gemisch 3 bis 4 Stunden lang im Ölbad zum lebhaften Sieden. Man gießt sodann in Wasser, saugt das ausgeschiedene feste Rohprodukt ab und extrahiert so oft mit 10prozentiger Kalilauge, bis das Filtrat nach dem Ansäuern keinen Niederschlag von unverändertem Tribromphenol gibt. Das Rohprodukt wird hierauf im Vakuum getrocknet.

Die Substanz wird in warmem Benzol, in dem sie spielend leicht löslich ist, aufgenommen. Auf Zusatz von Alkohol fällt der Hexabromäthylendiphenyläther in Nadeln aus, die nach dem Trocknen bei 222 bis 223° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 3·887 mg Substanz lieferten 2·704 mg Br.
 II. 3·945 mg » » 2·749 mg Br.

Gef.: I. Br 69·59⁰/₀; II. Br 69·68⁰/₀;
 ber. für C₁₄H₃Br₆O₂: 69·48⁰/₀ Br.

Hexabromtrimethyldiphenyläther (VII).

Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise, wie die Darstellung des Hexabromäthyldiphenyläthers unter Anwendung von Trimethylenbromid an Stelle von Athylenbromid. Die Substanz wird ebenfalls aus Benzolalkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 163 bis 165°. Feine Nadeln.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

- I. 3·439 *mg* Substanz lieferten 2·354 *mg* Br.
 II. 3·606 *mg* » » 2·471 *mg* Br.

Gef.: I. Br 68·45%; II. 68·53%;
 Ber. für $C_{15}H_{10}Br_6O_2$: 68·37% Br.

Oktobromäthyldiphenyläther (VIII).

Die Darstellung wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie die der beiden früher beschriebenen Äther. Nadeln von Schmelzpunkt 177°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind etwa die gleichen wie die der beiden früher beschriebenen Äther.

Oktobromtrimethyldiphenyläther (IX).

Die Substanz fällt aus benzolischer Lösung auf Zusatz von Alkohol in Form eines galertigen Niederschlages aus. Die Brombestimmung wurde in einer bei 100° getrockneten Probe vorgenommen:

3·549 *mg* Substanz lieferten 2·633 *mg* Br.

Gef.: Br = 74·02%;

ber. für $C_{15}H_8Br_8O_2$: 74·41% Br.

Schmelzpunkt: 149°.
