

Über *m*-Bromphenole

VI. Mitteilung über Bromphenole¹

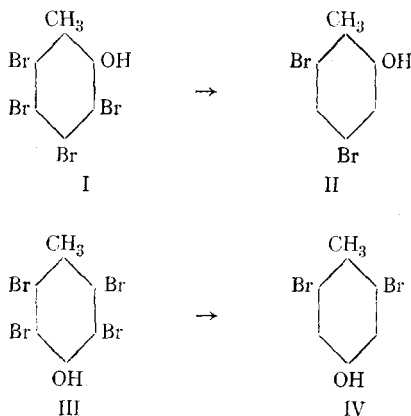
Von

Moritz Kohn und Mathilde Weißberg

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Durch die Versuche von M. Kohn und M. Jawetz² ist festgestellt worden, daß aus dem Tetrabrom-*o*-kresol (I) bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Dibrom-*o*-kresol vom Siedepunkt 283 bis 287° und Schmelzpunkt 98 bis 101°, durch die Versuche von M. Kohn und J. Wiesen³ ist festgestellt worden, daß aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (III) bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid ein Dibrom-*p*-kresol vom Siedepunkt 280 bis 286° und Schmelzpunkt 97° entsteht.



M. Kohn und M. Jawetz hatten ihr Dibrom-*o*-kresol als das 1-Methyl-2-Oxy-4,6-Dibrombenzol (II), M. Kohn und J. Wiesen ihr Dibrom-*p*-kresol als das 1-Methyl-, 4-Oxy-2,6-Dibrombenzol (IV) betrachtet; in beiden Fällen wurden also die Bromatome in *m*-Stellung zum Hydroxyl angenommen.

Wir sind jetzt in der Lage, weitere Argumente für die Richtigkeit dieser Auffassung beizubringen. Das Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen (IV) läßt sich ungemein leicht weiter bromieren.

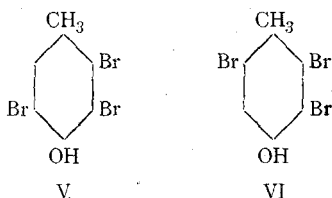
¹ M. Kohn und J. Wiesen, V. Mitteilung über Bromphenole.

² Monatshefte für Chemie, 1923, p. 199 u. f., 204 u. f.

³ Monatshefte für Chemie, 1924 (im Druck befindlich).

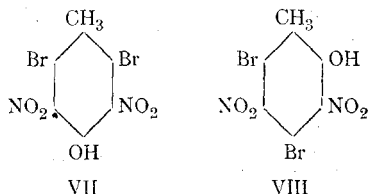
Bei vorsichtiger Zugabe einer Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Brom in Eisessig zu dem in Eisessig gelösten Dibrom-*p*-kresol erhält man in sehr guter Ausbeute ein neues Tribrom-*p*-kresol vom Schmelzpunkt 84°, dessen Methyläther bei 115° schmilzt. Die Theorie läßt die Existenz der beiden isomeren Tribrom-*p*-kresole, des 1-Methyl-4-Oxy-2,3,5-Tribrombenzols (V) und des 1-Methyl-4-Oxy-2,3,6-Tribrombenzols (VI), voraussehen.

Das erstere (V) ist von Zincke¹ vor längerer Zeit entdeckt worden. Es bildet sich, wie Zincke angibt und im hiesigen Laboratorium vollauf bestätigt werden konnte, in sehr befriedigender Ausbeute bei der direkten Bromierung des *p*-Kresols in Chloroformlösung in Gegenwart von Eisen.



Unser Tribrom-*p*-kresol ist völlig verschieden von Zinckes Tribrom-*p*-kresol (V). Es steht daher außer Zweifel, daß unser Tribrom-*p*-kresol das 1-Methyl-4-Oxy-2,3,6-Tribrombenzol (VI) ist.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dibrom-*p*-kresol (IV) von M. Kohn und J. Wiesen bildet sich ein Dibromdinitro-*p*-kresol. Der Eintritt der beiden Nitrogruppen kann hier nur in zwei *o*-Stellen zum Hydroxyl erfolgen. Das Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen muß also die von ihnen angenommene Struktur (IV) besitzen und das Dibromdinitro-*p*-kresol daher das 1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrom-3,5-Dinitrobenzol (VII) sein.



Ebenso läßt sich das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz (II) leicht nitrieren, wobei ein Dibromdinitro-*o*-kresol entsteht. Hier kann der Eintritt der beiden Nitrogruppen nur in eine *ortho*- und eine *para*-Stellung zum Hydroxyl erfolgen. Es muß daher in diesem Dibromdinitro-*o*-kresol das 1-Methyl-2-Oxy-4-,

¹ Annalen, 320, 206 (1902).

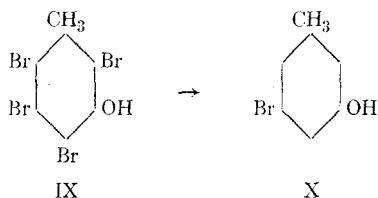
6 Dibrom-,3,5-Dinitrobenzol (VIII) vorliegen und das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz kann daher seine beiden Bromatome nur in den *meta*-Stellungen zum Hydroxyl (II) enthalten.

Wir haben weiter die Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Tetrabrom-*m*-kresol (IX) untersucht. Es war auf Grund der früheren Erfahrungen auf diesem Gebiete vorauszusehen, daß die beiden zum Hydroxyl ortho-ständigen Bromatome sowie das para-ständige einen Austausch gegen Wasserstoff erfahren werden, wobei sich das 1-Methyl-3-Oxy-5-Brombenzol (X) (*m*-Brom-*m*-Kresol) neben Brombenzol bilden sollte.

Unsere Versuche haben nun gelehrt, daß ein gegen 255° unzersetzt siedender und sofort krystallinisch erstarrender Körper vom Schmelzpunkt 54° entsteht.

Schon aus diesem Siedepunkte läßt sich schließen, daß hier jedenfalls kein Dibromkresol, sondern tatsächlich nur ein Monobromkresol vorliegen kann.

Die vollständigen Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung haben jedoch fast stets ein geringes Plus im Bromgehalt und ein Minus im Kohlenstoffgehalt ergeben.



Die Unterschiede zwischen den für ein Dibromkresol und den für ein Monobromkresol berechneten Zahlen sind indes so beträchtliche, daß die Analysen für die Formel eines Monobrom-*m*-kresols noch immer mit aller Bestimmtheit entscheiden.

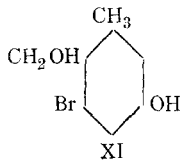
Das erwartete Monobrom-*m*-kresol (1-Methyl-3-Oxy-5-Brombenzol (X) findet sich bereits in der Literatur beschrieben. Nevile und Winther¹, welche diesen Körper vor langer Zeit durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Brom-3-Toluidin dargestellt und erwiesen haben, daß er beim Erhitzen mit Kali auf 280 bis 300° Orcin liefert, geben den Schmelzpunkt 57° an; eine Siedepunktsbestimmung haben die genannten Autoren nicht vorgenommen. Bei unseren Präparaten, welche wir bei verschiedenen Versuchen erhalten und durch öfteres Umkrystallisieren sorgfältigst gereinigt hatten, wurde stets bei den reinsten Proben der Schmelzpunkt 54° beobachtet. Es zeigt sich also noch immerhin eine Differenz von drei Graden gegen den von Nevile und Winther angegebenen Schmelzpunkt.

¹ Berliner Berichte, 15; 2991, ferner Berl. Ber. 54, 1313 (1921).

Es ist aber überdies auch durch die Darstellung und Analyse von Derivaten einwandfrei erwiesen worden, daß unsere Verbindung ein Monobrom-*m*-kresol ist. Die Substanz liefert ein wohl kristallisiertes Pikrylderivat.

Mit Formaldehyd in Gegenwart von wässrigem Kali entsteht der Körper $C_8H_9O_2Br$, den wir als den gebromten Oxybenzylalkohol (XI) (*o*-Brom-*o*-Methyl-*p*-Oxybenzylalkohol) ansehen müssen.

Die Annahme, daß der Methylolrest hier in para-Stellung zum Hydroxyl getreten ist, erscheint geboten, da Auwers¹, der das meta-Bromphenol der gleichen Reaktion unterworfen hat, nachgewiesen hat, daß in diesem Falle der *o*-Brom-*p*-Oxybenzylalkohol



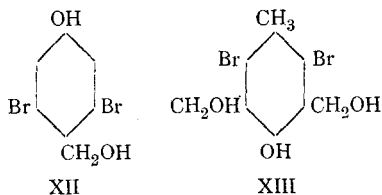
entsteht.

Übrigens ist Auwers² beim Studium der Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart von Alkalien auf Phenole, einer von Lederer und Manasse aufgefundenen, in der Regel zu Oxybenzylalkoholen führenden Reaktion, in einer eingehenden Untersuchung zu dem Schluß gekommen, daß Halogenphenole dabei häufig unverändert bleiben.

Die günstigen, bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Monobrom-*m*-kresol erzielten Resultate haben uns veranlaßt, diese Reaktion auch beim *m-m*-Dibromphenol und beim Dibrom-*p*-kresol (IV) (1-Methyl-4 Oxy-, 2, 6-Dibrombenzol) auszuführen.

Aus dem *m-m*-Dibromphenol entsteht so *o-o*-Dibrom-*p*-Oxybenzylalkohol (XII).

Aus dem Dibrom-*p*-kresol von M. Kohn und J. Wiesen (IV) entsteht bei der gleichen Reaktion eine Verbindung, deren Analyse auf die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2O_3$ deutet. Die Substanz hätte sich also unter Aufnahme zweier Moleküle Formaldehyd gebildet und würde daher der zweiwertige Alkohol, die Dimethylolverbindung, (XIII) sein. Zur endgültigen Entscheidung erscheint allerdings eine weitere Untersuchung erforderlich.



¹ Annalen, 334; 330.

² Berl. Ber., 40; 2532 (1907).

Darstellung des neuen Tribrom-*p*-kresols (VI). (1-Methyl-4-Oxy-2, 3, 6-Tribrombenzols.)

Als Ausgangsmaterial diente das Dibrom-*p*-kresol (IV) (1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrombenzol) von M. Kohn und J. Wiesen¹. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabrom-*p*-kresol in der bereits beschriebenen Weise² gewonnen. Die Substanz siedet in voller Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und J. Wiesen bei 280 bis 286° und schmilzt bei 97°.

Eine Lösung von 2 *cm*³ Brom in 2 *cm*³ Eisessig wird zu 10 *g* Dibrom-*p*-kresol, welches in 50 *cm*³ Eisessig gelöst ist, tropfenweise unter Kühlung zugesetzt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, aus dem sich die Substanz krystallinisch ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Die Substanz wird in Vakuum getrocknet, zuerst aus verdünntem Eisessig und dann aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Es scheiden sich weiße, nadelige Kryställchen, die bei 84° schmelzen, aus.

Die Analysen der bei 40° in Vakuum getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0.1545 *g* Substanz lieferten 0.1362 *g* CO₂ und 0.0230 *g* H₂O.
 II. 0.2023 *g* » » bei der Cariusbest. 0.3313 *g* AgBr.;
 Gef. I.: 24.05% C, 1.66% H; II.: 69.69% Br.
 Ber. für C₇H₅OBr₃: 24.34% C, 1.45% H, 69.56% Br.

Methyläther des neuen Tribrom-*p*-kresols.

Tribrom-*p*-kresol wird in Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche kräftig geschüttelt. Der Inhalt der Flasche wird in einen Kolben entleert und auf dem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde lang erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen, worauf die Substanz beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird im Vakuum getrocknet und destilliert. Unter einem Druck von 756 *mm* geht alles bei ungefähr 320° (unkorr.) über.

Das Destillat erstarrt sofort zu einem kompakten weißen Krystallkuchen. Die Substanz wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist 115°.

- 0.2023 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbest. 0.3169 *g* AgBr.
 Gef.: 66.65% Br.
 Ber. für C₈H₇Br₃O: 66.85% Br.

¹ Monatshefte für Chemie, 1924 (im Druck befindlich).

² M. Kohn u. J. Wiesen, a. a. O.

Dibromdinitro-*p*-kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrobenzol) (VII).

Zu 45 cm^3 rauchender Salpetersäure werden in kleinen Anteilen unter starker Kühlung 3 g Dibrom-*p*-kresol zugegeben. Nach einiger Zeit wird dieses Reaktionsgemisch auf Eisstücke gegossen. Der Nitrokörper scheidet sich sofort in fester Form aus. Die Substanz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt lichtgelbe Kristalle, die bei 152° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.1981 g Substanz lieferten bei 20° C und 760 mm 13.9 cm^3 N über 1.330/0 KOH.
 II. 5.976 mg » » » 21° C und 730 mm 0.442 cm^3 N über 500/0 KOH.
 III. 0.1914 g » » » der Cariusbest. 0.2015 g AgBr.

Gef. I.: 7.560/0 N; II.: 7.880/0 N; III.: 44.80/0 Br.

Ber. für $C_7H_4Br_2N_2O_5$: 7.860/0 N, 44.940/0 Br.

Dibromdinitro-*o*-kresol (1-Methyl-2-Oxy-4, 5-Dibrom-3, 6-Dinitrobenzol) (VIII).

Die Darstellung wird in völlig analoger Weise vorgenommen wie die des eben beschriebenen Dibromdinitro-*p*-kresols. Die Gewichtsmengen sind jedoch verschieden, nämlich auf 3 g Dibrom-*o*-kresol 20 cm^3 rauchender Salpetersäure. Die Substanz ist in verdünntem, siedendem Alkohol gut löslich und scheidet sich beim Erkalten der heißen, alkoholischen Lösung in gelben Kryställchen aus, die vakuumtrocken bei 135° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 6.84 mg Substanz lieferten bei 22° C und 732 mm 0.461 cm^3 N über 500/0 Lauge.
 II. 6.915 mg » » » 23° C und 732 mm 0.459 cm^3 N über 500/0 Lauge.

Gef. I.: 7.510/0 N, II.: 7.370/0 N.

Ber. für $C_7H_4O_5N_2Br_2$: 7.860/0 N.

Darstellung des Tetrabrom-*m*-kresols (IX) aus *m*-Kresol.

Die Darstellung des Tetrabrom-*m*-kresols aus *m*-Kresol wird in der gleichen Weise wie die Darstellung des Pentabromphenols² aus Phenol vorgenommen.

Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und im Xylolbad getrocknet. Schmelzpunkt 196°³. Ausbeute 50 g reiner, bereits umkrystallisierter Substanz aus 20 g *m*-Kresol.

¹ Die Mikro N-Bestimmungen danken wir Herrn F. Vieböck.

² M. Kohn und A. Fink, Monatshefte für Chemie, 1923, p. 187 u. f.

³ In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Tetrabrom-*m*-kresol.

40 g Tetrabrom-*m*-kresol werden mit 100 g Benzol und 40 g Aluminiumchlorid in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf einem lebhaft siedenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln des Gemisches 3 Stunden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in der gleichen Weise, wie es in der Arbeit von M. Kohn und A. Fink¹ beschrieben ist.

Unter einem Druck von 749 mm geht die Hauptmenge des phenolischen Anteils nach einem geringen Vorlauf gegen 255° über; das Destillat erstarrt sofort zu einem kompakten Kuchen, der aus Krystalldrüsen radial angeordneter Nadeln besteht.

Die Ausbeute beträgt 14 g aus 40 g Tetrabrom-*m*-kresol. Die Substanz wird für die Analyse durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt 54°.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.1648 g Substanz lieferten 0.2559 g CO₂ und 0.0537 g H₂O.
 II. 0.1914 g > > bei der Cariusbest. 0.2114 g AgBr.

Die Analysen einer Substanz von einer anderen Bereitung führten zu den folgenden Zahlen:

- III. 0.1200 g Substanz lieferten 0.1908 g CO₂ und 0.0364 g H₂O.
 IV. 0.1515 g > > 0.2415 g CO₂ und 0.0490 g H₂O.
 V. 0.1850 g > > bei der Cariusbest. 0.1951 g AgBr.

Gef. I.: 42.35₀ C, 3.73₀ H; II.: 47₀ Br.; III.: 43.36₀ C, 3.39₀ H;
 IV.: 43.47₀ C, 3.61₀ H, 44.86₀ Br.

Ber. für C₇H₇OBr: 44.91₀ C, 3.74₀ H, 42.78₀ Br.
 > > C₇H₆OBr₂: 31.57₀ C, 2.25₀ H, 60.15₀ Br.

Nevile und Winther a. a. O. geben den Schmelzpunkt 56 bis 57° an.

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über die Krystallform mit:

Sowohl das mir übergebene Produkt, als auch das aus Petroläther umkrystallisierte zeigten zweierlei Formen. Die eine bestand aus sehr dünnen, oft gebogenen Haaren, welche γ in der Längsrichtung zeigten. Wo eine Untersuchung im konvergenten Lichte möglich war, ließ sich ein an eine stumpfe Bissectrix erinnerndes Bild erkennen. Die zweite Form bestand aus abgeplatteten Nadeln mit anscheinend gerader Auslöschung und niederer Interferenzfarben, γ^1 in der Längsrichtung. Im konvergenten Lichte zeigte es bei Dunkelstellung einen in der Längsrichtung verlaufenden Balken, der bei einer geringen Drehung vollkommen verschwand. Es dürften

¹ Monatshefte für Chemie 1923, 185 u. f., 188.

Form aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Die Substanz wird aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist 154°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1716 *g* Substanz lieferten 0·2775 *g* CO₂ und 0·0661 *g* H₂O.

II. 0·1931 *g* » » bei der Carisbest. 0·1694 AgBr.

Gef. I: 44·10⁰/₀ C, 4·30⁰/₀ H; II: 37·33⁰/₀ AgBr.

Ber. für C₈H₉BrO₂: 44·24⁰/₀ C, 4·10⁰/₀ H, 36·86⁰/₀ Br.

Einwirkung von Formaldehyd und Natron auf das Dibrom-*p*-kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 6-Dibrombenzol.)

Die Darstellung wird in völlig analoger Weise vorgenommen wie die der eben beschriebenen Verbindung. Der feste Alkohol wird ebenfalls aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 235°. Unter dem Mikroskop sieht man spießige Krystalle.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1549 *g* Substanz lieferten 0·0476 *g* H₂O und 0·1916 *g* CO₂.

II. 0·1911 *g* » » bei der Carisbest. 0·2185 *g* AgBr.

Gef. I: 3·44⁰/₀ H, 33·82⁰/₀ C; II: 48·65⁰/₀ Br.

Ber. für C₉H₁₀O₃Br₂: 3·06⁰/₀ H, 33·11⁰/₀ C, 49·07⁰/₀ Br.

Einwirkung von Formaldehyd und Natron auf das *m-m*-Dibromphenol.

Die Darstellung ist analog der der eben beschriebenen Verbindung. Die Substanz wurde aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert. Körnige Kryställchen vom Schmelzpunkt 180°.

Die Analyse ergab:

0·1932 *g* Substanz lieferten bei der Carisbest. 0·2576 *g* AgBr.

Gef. 56·74⁰/₀ Br.

Ber. für C₇H₆O₂Br₂: 56·73 Br.