

Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons

VII. Mitteilung über Bromphenole¹

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

Von

Moritz Kohn und Leon Wilhelm Guttmann

(Mit kristallographischen Messungen von K. Hlawatsch)

Mit 7 Textfiguren

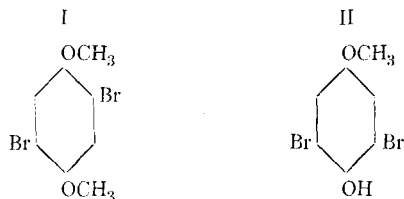
Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924

Den Hydrochinondimethyläther hat Habermann² vor einer langen Reihe von Jahren bromiert. Er erhielt durch Einwirkung von Brom auf eine heiße Eisessiglösung des Dimethyläthers einen Dibromhydrochinondimethyläther vom Schmelzpunkt 142°. Über die Stellung der beiden Bromatome hat sich Habermann nicht ausgesprochen.

Wir haben jedoch gefunden, daß der Dibromhydrochinondimethyläther von Habermann sich schon beim eineinhalbstündigen Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethylieren läßt. Das Entmethylierungsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 184 bis 186°.

Es ist identisch mit 2, 5-Dibromhydrochinon, welches Benedikt³ und später Sarauw⁴ durch Bromierung des Hydrochinons in Eisessiglösung dargestellt haben.

Dadurch ist erwiesen, daß im Habermann'schen Äther die beiden Bromatome in Para-Stellung (I) sich befinden, er also 1, 4-Dimethoxy-2, 5-Dibrombenzol ist.



Dieses Ergebnis ist auch dadurch bestätigt, daß das 2, 5-Dibromhydrochinon beim Methylieren mit Kali und Dimethylsulfat Habermann's Dibromhydrochinondimethyläther (I) gibt.

¹ VI. Mitteilung: M. Kohn und M. Weißberg, Über *m*-Bromphenole. Monatshefte für Chemie 45; 295 u. f.

² Berichte 11, 1034.

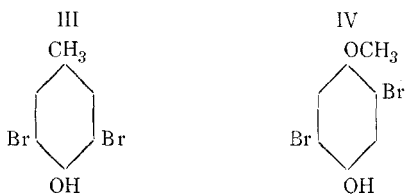
³ Monatshefte, 1, 345.

⁴ Annalen, 209, 107.

Die Nitrierung des 2,5-Dibromhydrochinondimethyläthers (I) haben bereits Nörling und Werner¹ ausgeführt. Sie geben an, daß hierbei ein gelbes Nitroprodukt vom Schmelzpunkt 188° entsteht. Analysenzahlen dieses Nitrokörpers teilen die genannten Forscher nicht mit.

Auch wir haben bei der Nitrierung des 2,5-Dibromhydrochinondimethyläthers (I) diesen gelben Körper vom Schmelzpunkt 188° sofort erhalten. Bei der Analyse hat sich jedoch zu unserer großen Überraschung herausgestellt, daß der Körper völlig stickstofffrei ist und die Zahlen in aller Schärfe auf Dibromchinon stimmen. Auch der Schmelzpunkt 188° ist der des 2,5-Dibromchinons. Es erfolgt also bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Dibromhydrochinondimethyläther eine Oxydation der beiden Methylreste zu Kohlensäure, wobei 2,5-Dibromchinon entsteht.

Das Tribromhydrochinon wurde von uns ebenfalls mit Kali und Dimethylsulfat behandelt und der Dimethyläther der Nitrierung unterworfen. Dabei wurde ein gelber gegen 300° schmelzender



Körper erhalten, dessen Bromgehalt genau auf Tetrabromchinon stimmt. Auch der Schmelzpunkt 300° ist der des Bromanils. Dieses auf den ersten Blick etwas auffällige Ergebnis, daß bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure ein Bromatom in das Molekül eingetreten ist, erscheint jedoch erklärlich, wenn ein Teil der Substanz der Zerstörung durch Salpetersäure unter Bildung von HBr anheim gefallen ist, der andere Teil der Substanz durch Oxydation der Methylreste der beiden Methoxylgruppen zuerst Tribromhydrochinon geliefert hat, welches mit dem Bromwasserstoff sich zu Tetrabromhydrochinon umsetzt, aus dem durch Oxydation mit der Salpetersäure das Bromanil entsteht.

In voller Übereinstimmung mit dieser Deutung des Reaktionsmechanismus steht die kleine Ausbeute an Bromanil.

Über die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers liegt nur eine ganz kurze Angabe von Benedikt² vor. Er teilt mit, daß die Bromierung zu einem Dibromderivat führt, gibt jedoch weder Analysenzahlen noch einen Schmelzpunkt an. Auch über die sonstigen Eigenschaften der Substanz ist aus seiner Arbeit nichts zu entnehmen.

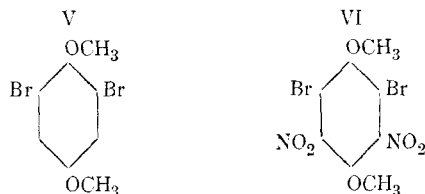
¹ Berichte, 23. 3251.

² Monatshefte, I, 368.

Nach den zahlreichen in der Literatur vorliegenden Beobachtungen über die Bromierung der Phenole ließ sich erwarten, daß bei der Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers zwei Bromatome in die ortho-Stellungen zum Hydroxyl (II) eintreten werden, da z. B. das dem Hydrochinonmonomethyläther analog konstituierte *p*-Kresol das Dibrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Dibrombenzol) (III) beim Bromieren liefert.

Die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers in Eisessiglösung führt unter Verbrauch von zwei Brommolekülen zu einem Körper, der jedoch kein großes Krystallisationsvermögen besitzt; darum scheint es erklärlich, daß Benedikt sich damit nicht näher beschäftigt hat. Wir haben jedoch beobachtet, daß dieses Produkt mit Kali und Dimethylsulfat sich gut methylieren läßt, wobei ein fester Dimethyläther gewonnen wird, der nach dem Umkrystallisieren bei 140 bis 142° schmilzt und auch durch den Mischschmelzpunkt sich mit dem Habermann'schen Dibromhydrochinondimethyläther (I) identisch erweist. Somit führt die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers nicht zu einem Bromprodukt der Struktur II, sondern es treten die beiden Bromatome in Para-Stellung (IV) zueinander.

Wir haben ferner die Nitrierung des 2, 6-Dibromhydrochinondimethyläthers (V) untersucht.



Das zur Darstellung dieses Äthers erforderliche 2, 6-Dibromhydrochinon kann durch Reduktion des 2, 6-Dibromchinons mit schwefliger Säure ohne Schwierigkeit gewonnen werden.

Wir haben uns zur Darstellung des 2, 6-Dibromchinons einer Methode bedient, deren Durchführbarkeit aus einer kurzen Fußnote in einer Arbeit Zinckes¹ in den Annalen hervorgeht. Dieser Autor hat beobachtet, daß bei der Oxydation des Tribromphenolbroms mit rauchender HNO₃ 2, 6-Dibromchinon entsteht.

Es kann, wie wir uns überzeugt haben, rohes Tribromphenolbrom ohne weiteres verwendet werden, sofern dasselbe kein Tribromphenol enthält. Das Verfahren ist von uns so durchgearbeitet worden, daß nunmehr 2, 6-Dibromchinon, ausgehend vom gewöhnlichen Phenol, in beliebigen Mengen bereitet werden kann. Auch die Reduktion mit schwefliger Säure zum Hydrochinon, die Methylierung des 2, 6-Dibromhydrochinons mit Kali und Dimethylsulfat und die Nitrierung des 2, 6-Dibromhydrochinondimethyläthers ver-

¹ Annalen 320, 146.

laufen glatt. Während der 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther (Äther von Habermann) (I) beim Nitrieren 2,5-Dibromchinon liefert, verläuft der Nitrierungsprozess beim 2,6-Dibromhydrochindimethyläther (V) völlig normal, indem die Methoxygruppen intakt bleiben und zwei Nitrogruppen eintreten, wobei 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VI) entsteht.

Darstellung des 2,5-Dibromhydrochinons und seines Dimethyläthers.

Benedikt¹ führt die Darstellung des Dibromhydrochinons durch Bromierung des Hydrochinons in heißer Eisessiglösung aus. Sarauw² arbeitet in kalter Eisessiglösung. Wir haben gefunden, daß das Verfahren von Sarauw empfehlenswerter ist, da hier das Rohprodukt nahezu schmelzpunktrein ist.

Es empfiehlt sich, in der folgenden Weise zu arbeiten:

1 Mol Hydrochinon wird in der fünffachen Menge Eisessig suspendiert, dazu eine Lösung von 2 Molen Brom im doppelten Volum Eisessig zufließen gelassen. Schon beim Abkühlen scheidet sich das Dibromhydrochinon in feinen weißen Krystallen aus, die nach 32 Stunden von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Eisessig nachgewaschen werden. Nach dem Trocknen im Vakuum über Ätzkali schmilzt der Körper bei 184 bis 186°. Dibromhydrochinon kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden.

Zum Zwecke der Methylierung wird das Dibromhydrochinon in einer Stöpselflasche in überschüssiger 10⁰/₀-iger Kalilauge gelöst und dann Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln zugefügt. Unter Erwärmung geht die Reaktion vor sich, man überläßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit selbst, fügt dann neuerlich etwas Kalilauge und Dimethylsulfat hinzu, saugt das Methylierungsprodukt ab und wäscht mit Wasser gründlich nach. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus wenig Eisessig, erhält man nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 142°. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem Schmelzpunkt des Dibromhydrochinondimethyläthers, welchen Habermann durch Bromierung des Hydrochinondimethyläthers erhalten hatte. Wir haben dieses Produkt genau nach den Angaben von Habermann³ dargestellt und bekamen denselben Schmelzpunkt. Mischschmelzpunkt des Habermann'schen Äthers mit dem Methylierungsprodukte des 2,5-Dibromhydrochinons ebenfalls 140 bis 142°.

Die kristallographische Untersuchung, die Dr. Hlawatsch durchführte, ergab folgendes:

¹ A. a. O.

² A. a. O.

³ A. a. O.

I. Dibromhydrochinondimethyläther, dargestellt nach Habermann (Probe I).

II. Dibromhydrochinondimethyläther, dargestellt durch Methylierung des 2, 5-Dibromhydrochinons mittels Kali und Dimethylsulfat (Probe II).

Die vorliegenden beiden Proben zeigen eine ganz verschiedene Ausbildung.

Erstere dünne Prismen und Nadeln mit gerader Auslöschung, in der Längsrichtung γ mit starker Dispersion der Doppelbrechung. In konvergenten Lichte war ein charakteristisches Bild nicht zu beobachten, die Normale der Fläche dürfte zwischen optischer Normale und einer der Bissektrizen liegen. Die zweite zeigt sehr kleine, rhomboederähnliche, mitunter auch pyramidale Krystalle, die größtentwente Fläche zeigt symmetrische Auslöschung, im konvergenten Lichte ebenfalls keine deutliche Interferenzfigur. Den spitzen Winkel halbiert γ' .

Die ersterwähnten Krystalle zeigten einen Prismenwinkel von zirka 104° , abgeschlossen durch eine domatische Endung von zirka 92° . Bei den zweiten wurde die große Fläche polargestellt und zwei Paare von Flächen mit Poldistanzen von $65^\circ 12'$ und 51° beobachtet, außerdem eine zu diesen symmetrisch gelegene mit $73\frac{3}{4}^\circ$. Berechnet man aus diesen Werten und der Azimutdifferenz von 104° der Flächen mit gleicher Poldistanz die Kantenwinkel, so erhält man die bei dem ersten Typus beobachteten Prismen, beziehungsweise Domenwinkel. Die beiden so verschieden aussehenden Krystalle sind also auf dieselbe Grundform zurückzuführen.

Da von den Krystallen von Habermann mehr Material zur Verfügung stand, wurde ein Teil desselben in warmem Eisessig gelöst und zunächst durch Abkühlen, nachher durch Verdunsten im Exsikkator über CaO umkrystallisiert. Aus sehr konzentrierter Lösung bekam man zunächst spießige Krystalle, die wieder gelöst wurden unter Zusatz von Eisessig. Man erhält dann skelettartig entwickelte Krystalle mit guten Flächen, die beide Typen miteinander vereinigen, so daß an ein langgestrecktes Prisma sich pyramidale Krystalle seitlich anlagern.

Es wurden sechs Krystalle gemessen und ergaben folgende Positionswerte:

Bst.	Symb.	Anz.	φ		ρ	
			gemessen		berechnet	
<i>b</i>	010	10	0° 03	90° 01	0° 00	90° 00
<i>q</i>	011	22	52 05·6	90 00	52 05·6	90 00
<i>m</i>	110	10	45 59·7	0 07·3	45 58·6	0 08·27
<i>d</i>	101	6	90 00	53 04·8	90 00	53 05·4
<i>D</i>	$\bar{1}01$	5	90 00·0	52 57·6	90 00	52 59·1

Berechnete Kantenwinkel:

$$m : m' \ 91^\circ 56' \ d : D' \ (101 : 10\bar{1}) \ 73^\circ 55'. \ d : m = 65 \ 15$$

$$d : q \ 50 \ 53, \ m : q \ 63 \ 41\cdot6$$

Beachtenswert ist das Auftreten eines Winkels von 53° in der Orthodomenzone.

Diese Tabelle gibt die Winkel für Polarstellung der Flächen *q*, wie die Messung vorgenommen wurde, da die langsäulenförmigen Krystalle nach dieser Zone gestreckt sind. Die Indices wurden aber für eine Aufstellung gewählt, bei der der pseudotetragonale Charakter der Krystalle deutlicher zum Ausdruck kommt. Nach derselben ist das Achenverhältnis $1, 03471 : 1 : 0, 77867$, $\beta = (180 - \mu) = 90 \ 08', 45''$. Die Annäherung an rhombische Symmetrie ist daher sehr groß und fast innerhalb der Fehlergrenzen. Die oben angeführten optischen Eigenschaften sprechen auch nicht dagegen, Ätzversuche ergaben kein Resultat.

Bei rascher Verdunstung auf dem Objektträger erhält man aber neben den stark doppelbrechenden, domatischen Formen nach q (seltener taflig nach d) auch sehr dünne Nadeln mit geringem Gangunterschied und einem Auslöschungswinkel von a' gegen die Längsrichtung, = zirka 12° , diese Nadeln zeigen durch die breite Fläche ein Interferenzbild, das einer sehr stumpfen Bissectrix entsprechen würde. Ob hier eine zweite Modifikation oder eine andere Ausbildung taflig nach b , langgestreckt nach m vorliegt, kann nicht entschieden werden; unter letzterer Annahme müßte natürlich das monokline System, prismatische Klasse, angenommen werden, wie es auch mit der Ausbildung der kleinen Krystalle vom zweiten Typus (derselbe wurde beim langsamen Verdunsten in der Kälte (im Exsikkator) erhalten, übereinstimmt. Fig. 2 gibt die Form der langsäulenförmigen Krystalle (Typ I), Fig. 1 die der scheinbar rhomboedrischen Krystalle (Typ II), bei denen q und D oft ganz zurücktreten oder fehlen.

Die optische Orientierung wäre ungefähr so zu deuten, daß die optische Normale mit der c Achse zusammenfällt oder 12° mit ihr bildet, γ liegt nahe der a -Achse, $a = b$ -Achse.

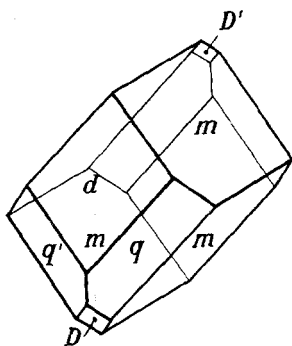


Fig. 1.

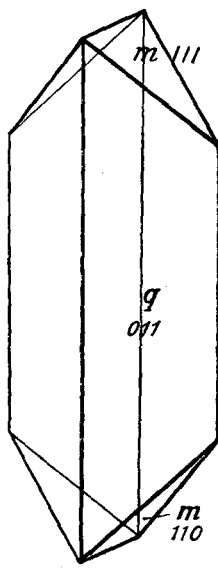


Fig. 2.

Entmethylierung des Dibromhydrochinondimethyläthers (I).

In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 4 g Dibromhydrochinondimethyläther in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und rauchende Bromwasserstoffsäure bis zur Entstehung einer Fällung zugegeben, sodann am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag wieder in Lösung geht. Man erhält zwei Stunden im lebhaften Sieden und setzt während dieser Zeit noch etwas Bromwasserstoffsäure und Eisessig zu. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 184 bis 186° (Benedikt a. a. O. gibt 186° an).

Sowohl das 2, 5-Dibromhydrochinon als auch das Entmethylierungsprodukt des Habermann'schen Äthers liefern beim Behandeln mit Kali und Benzoylchlorid ein Benzoat. Der Körper

krystallisiert aus heißem Benzol in weißen, faserigen Nadeln, die nach dem Absaugen, Nachwaschen mit Äther und Trocknen in Vakuum bei 216° schmelzen. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab:

0·1329 g lieferten beim Glühen mit Kalk 0·1038 g AgBr.

Gef. $33\cdot24\%_0$ Br.

Ber. für $C_{20}H_{12}Br_2O_4$: $33\cdot61\%_0$ Br.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 2, 5-Dibromhydrochinondimethyläther.

In 10 cm^3 rauchender Salpetersäure werden 3 g Dibromhydrochinondimethyläther unter Eiskühlung langsam eingetragen, das Gemisch einige Minuten stehen gelassen und dann in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen. Es fallen gelbe Flocken aus, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schöne, gelbe, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 188 bis 189° .

Die Analysen ergaben:

I. 0·1707 g lieferten 0·1685 g CO_2 und 0·0173 g H_2O .

II. 0·1912 g » bei der Cariusbestimmung 0·2693 g AgBr.

Gef. I. $26\cdot92\%_0$ C, 1, $13\%_0$ H.

Gef. II. $59\cdot94\%_0$ Br.

Ber. für $C_6H_2O_2Br_2$: $27\cdot06\%_0$ C, $0\cdot75\%_0$ H. $60\cdot15\%_0$ Br.

Es liegt somit 2, 5-Dibromchinon vor.

Darstellung des Tribromhydrochinons und seines Dimethyläthers.

Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Mol Hydrochinon 3 Mol Brom einwirken. Die Ingredienzien werden in nicht zu konzentrierter Eisessiglösung langsam vermischt. Nach Verlauf von 8 bis 10 Tagen wird die ausgeschiedene feste Substanz abgesaugt. Das Filtrat von Tetrabromhydrochinon lieferte, wenn es stark mit Wasser verdünnt wurde, einen voluminösen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird diese Substanz aus Chloroform umkrystallisiert. Weiße seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 135° in Übereinstimmung mit den Angaben Sarauws¹. Ein beträchtlicher Anteil von Tribromhydrochinon kann auch noch gewonnen werden, wenn der zuerst abgesaugte feste Anteil, der nach Sarauws Angabe nur noch fast reines Tetrabromhydrochinon enthält, mit heißem Wasser wiederholt ausgekocht wird. Nur das Tribromhydrochinon geht in Lösung, während Tetrabromhydrochinon ungelöst zurückbleibt.

Tribromhydrochinon liefert bei der Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat einen festen Äther, der aus Alkohol in ganz feinen weißen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 101 bis 103° .

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

I. 20·420 mg lieferten 19·345 mg CO_2 und 4·005 mg H_2O .

II. 20·320 mg » 19·075 mg CO_2 » 3·595 mg H_2O .

III. 21·210 mg » 32·030 mg AgBr.

IV. 21·875 mg » 33·025 mg AgBr.

V. 0·1966 g » bei der Cariusbestimmung 0·2953 g AgBr.

¹ Annalen 209, 116.

Gef. I. $25 \cdot 840\%$ C, $2 \cdot 190\%$ H;

> II. $25 \cdot 610\%$ C, $1 \cdot 980\%$ H;

> III. $64 \cdot 260\%$ Br.;

> IV. $64 \cdot 240\%$ Br.;

> V. $63 \cdot 920\%$ Br.

Ber. für $C_8H_7Br_3O_2$: $64 \cdot 000\%$ Br, $25 \cdot 600\%$ C, $1 \cdot 860\%$ H.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tribromhydrochinon-dimethyläther.

Tribromhydrochinondimethyläther wird in derselben Weise wie der 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther mit rauchender Salpeter-

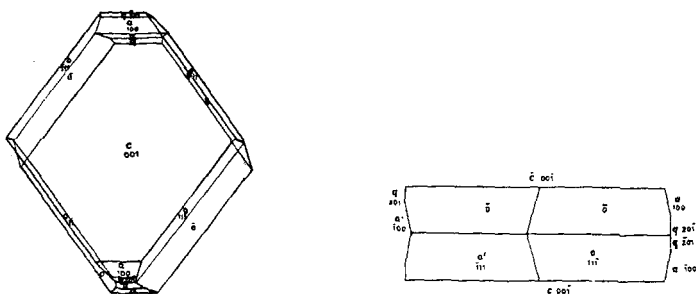


Fig. 3.

säure behandelt und liefert dabei einen gelben gegen 300° schmelzenden Körper. Die Ausbeute ist jedoch gering. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist bereits in der Einleitung gegeben worden. Die Substanz krystallisiert aus viel siedendem Alkohol in gelben, goldglänzenden Blättchen. In Eisessig ist sie etwas leichter löslich.

Die Analyse ergab:

$0 \cdot 1623 g$ lieferten bei der Cariusbestimmung $0 \cdot 2867 g$ AgBr.

Gef. $75 \cdot 180\%$ Br.

Ber. für $C_6O_2Br_4$: $75 \cdot 470\%$ Br.

Es liegt somit Tetrabromchinon (Bromanil) vor.

Sowohl die aus Benzol als auch die aus Eisessig erhaltenen Krystalle erwiesen sich innerhalb der allerdings ziemlich bedeutenden Fehlergrenzen als identisch mit den von Arzruni¹ gemessenen. Außer den von genanntem Autor angegebenen Flächen: c (001), a (100) und o (111) wurde noch ebenso häufig als a und in ungefähr gleicher Größe noch q (201) beobachtet). Eine Änderung des Achsenverhältnisses und der Aufstellung gegenüber der in der chemischen Krystallographie gewählten wurde nicht vorgenommen. In folgender Tabelle sind die bei Polarstellung der Orthodomene erhaltenen Positionswinkel mit den aus dem in obgenanntem

¹ Groth, Chem. Kryst. IV, 144, 1903, 37.

Werke angegebenen Achsenverhältnis (1:3904:1:2, 8895, $\beta = 102^\circ 03\frac{1}{2}'$ berechneten Werten verglichen. Dabei wurde c als Ausgangspunkt für den Winkel φ genommen. Die optische Orientierung scheint aber bei Arzruni irrtümlich angegeben zu sein; sowohl bei ganzen Krystallen wie bei Spaltblättchen nach c konnte keine Hyperbel beobachtet werden, es war vielmehr ein Bild, das der optischen Normalen oder einer sehr stumpfen Bissectrix entsprach; die Halbierende des spitzen Winkels der Blättchen, also die Trasse der Symmetrieebene, ist die Richtung des kleineren Brechungsexponenten (α).

Bst.	Symb.	Anz.	beobachtet		berechnet (Arzruni)	
			φ	ρ	φ	ρ
c	001	10	θ 00	90 00	00	90
a	100	9	78 11	90	77 56 $\frac{1}{2}$	90
q	$\bar{2}01$	12	-87 56	89 59	-88 08	90
d	101	1	55 18	89 59	59 08	90
o	$\bar{1}11$	17	-74 23	36 30 $\frac{1}{2}$	-74 26 $\frac{1}{2}$	36 44 $\frac{1}{2}$

In Fig. 3 wurde ein schematisiertes Bild der Krystalle wiedergegeben, da die Originalpublikation Arzruni's wenig zugänglich ist und in der chemischen Krystallographie eine Abbildung nicht gegeben ist. Die scheinbare Verschiedenheit in der Richtung der a -Achse ist durch die Zeichnung als Zwillung nach 001 bedingt.

Über die Krystallform des Tribromchinons¹ teilt Herr Doktor Hlawatsch mit:

Dünne gelbe Blättchen ohne randliche, krystallographische Begrenzung. Doppelbrechung sehr schwach, senkrecht auf der Blättchenebene steht die optische Normale oder eine sehr stumpfe Bissectrix. Die Trasse der Achsenebene (bei Annahme einer stumpfen Bissectrix) ist die Richtung des kleineren Brechungsexponenten α . Aus Benzol, in dem die Substanz sehr leicht löslich ist, bekommt man lange Tafeln mit denselben optischen Eigenschaften, in der Längsrichtung α .

Aus Alkohol am Objektträger auskristallisiert, erhält man wecken oder spindelförmige Krystalle, deren spitzer Winkel angenähert 60° beträgt, α in der Längsrichtung = Halbierenden des spitzen Winkels.

Darstellung des Hydrochinonmonomethyläthers durch Methylierung des Hydrochinons mit Kali und Dimethylsulfat.

Zur Darstellung des Hydrochinonmonomethyläthers unter Anwendung von Dimethylsulfat empfiehlt sich die folgende Arbeitsweise:

Zu $1\frac{1}{2}$ Mol Hydrochinon werden in einer Stöpselflasche 1 Mol Dimethylsulfat zugesetzt und unter häufigem Umschütteln $1\frac{1}{2}$ Mol Kali in 20 prozentiger Lösung in kleinen Anteilen zugegeben. Die Mischung wird eine kurze Zeit in der Flasche geschüttelt und dann in einem Kolben am Rückflußkühler eine Stunde lang gekocht. Der gebildete Hydrochinondimethyläther wird durch Einleitung von Wasser dampf abgeblasen. Nach der vollständigen Vertreibung des Dimethyläthers wird der

¹ Dargestellt aus dem Hydrochinon durch Oxydation mit FeCl_3 .

Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgezogen. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mit Benzol behandelt. Hydrochinonmonomethyläther geht in Lösung und unverändertes Hydrochinon scheidet sich als ein Krystallkuchen ab. Die Benzollösung wird zur Reinigung durch ein Faltenfilter gegossen und der nach dem Verjagen des Benzols verbleibende Rückstand unter Atmosphärendruck destilliert. Hydrochinonmonomethyläther geht bei 242 bis 250° als farbloses Öl über, welches erstarrt. Aus 90 g Hydrochinon können 40 g Hydrochinonmonomethyläther und 15 g Dimethyläther erhalten werden.

Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers.

1 Mol Hydrochinonmonomethyläther wird in der fünffachen Menge Eisessig gelöst und eine Lösung von zwei Molen Brom in dem doppelten Volum Eisessig unter Kühlung zufließen gelassen. Man läßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Brom verbraucht ist. Hierauf wird es in kaltes Wasser gegossen, wobei zuerst ein rotbraunes Öl ausfällt, welches allmählich zu einem dunkelbraunen Kuchen erstarrt. Das Rohprodukt sofort mit Kali und Dimethylsulfat weiter behandelt. Dabei erhält man einen mit dem Habermann'schen Dibromhydrochinondimethyläther identischen Äther vom Schmelzpunkt 142°.

Darstellung des 2, 6-Dibromchinons aus Phenol.

Phenol wird auf dem üblichen Wege durch Bromierung in Tribromphenolbrom übergeführt. Rohes Tribromphenolbrom wird abgesaugt und zur Befreiung von Tribromphenol mit sehr verdünnter Kalilauge (0·1 prozentiger Lauge)¹ verrieben, neuerlich abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Drei Teile des auf diese Weise behandelten Tribromphenolbroms werden in 10 Teile rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird in Eisstücke enthaltendes Wasser gegossen, filtriert und die gelbe Fällung aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 131°. Ausbeute aus 120 g Tribromphenolbrom 78 g Rohprodukt und 56 g reines, bereits umkrystallisiertes 2, 6-Dibromchinon.

Reduktion des 2, 6-Dibromchinons zum 2, 6-Dibromhydrochinon.

In einem Kolber wird 2, 6-Dibromchinon mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Lösung und Entfärbung der Substanz gekocht und nachher heiß durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Abkühlen scheidet sich 2, 6-Dibromhydrochinon rein weiß aus. 56 g Dibromchinon liefern 40 g 2, 6-Dibromhydrochinon.

Die kristallographische Untersuchung des 2, 6-Dibromchinons ergab:

¹ Diese Verbesserung ist von Auwers und Büttner, Annalen 302, 140 bis 141 angegeben worden.

Aus heißem Alkohol, in dem sich die Substanz leicht löste, erhielt man nur sehr dünne Blätter, bei langsamem Abkühlen von beträchtlicher Ausdehnung, aber ohne deutliche Begrenzungsflächen. Aus Ligroin erhält man beim Abkühlen langgestreckte Blättchen, senkrecht auf deren Ebene steht die optische Normale. Die Doppelbrechung ist sehr hoch, die Messung an zwei Blättchen mittels Babinet'schen Kompensators ergab 0.126 für $\gamma - \alpha$. Die Farbe ist intensiv gelb, ein Pleochroismus wurde nicht beobachtet.

Beim Verdunsten der Lösung in Ligroin erhält man sechs- oder dreieckige, kleine Tafeln mit den gleichen optischen Eigenschaften. Auffallend erschien, daß die Richtung γ bald den spitzen, bald den stumpfen Winkel zu halbieren schien, eine Erscheinung, die sich aufklärte, als nach wiederholten Umkrystallisierungen auch beim Abkühlen meßbare Krystalle erhalten wurden.

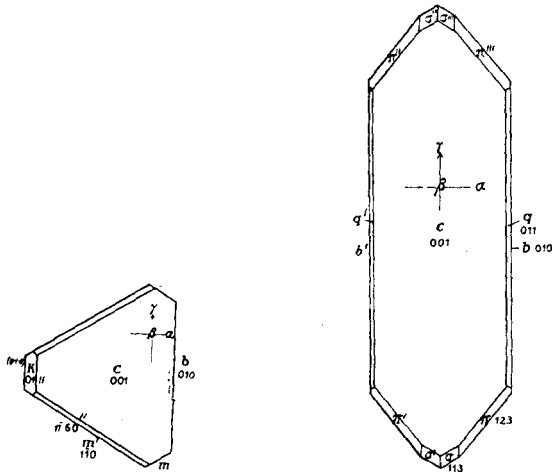


Fig. 4.

2, 6-Dibromchinon.

Die Enden sind nämlich bald von dem Prisma (110), bald von schlecht ausgebildeten Pyramiden [ungefähr (123), oder auch von (113)] begrenzt, mitunter von beiden (vgl. Kopfbilder Fig. 4). Oft ist auch das eine Ende vom Prisma, das andere von den Pyramiden begrenzt. Daraus wäre auf eine Hemimorphie nach der a Achse zu schließen; die beim Verdunsten erhaltenen dreieckigen Blättchen lassen aber eine hemimorphe Entwicklung nach der b -Achse annehmen. Ätzversuche, sowohl mit Ligroin als mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, führten zu keinem Resultat. Die Messungen, an 10 Krystallen, wovon die drei ersten nach der a Achse polargestellt wurden, ergaben umstehende Resultate.

Eine Spaltbarkeit, die nach c zu erwarten ist, konnte wegen der Dünne der Blättchen nicht konstatiert werden.

Ein Vergleich mit den Angaben für 2, 6-Dichlorchinon konnte wegen der schlechten Krystalle die Grünling¹ zur Verfügung gestanden sein dürften, nicht gemacht werden, es scheint, daß eine Ähnlichkeit in unserer Prismenzone mit der Zone [100] bei Grünling besteht, die Unterschiede gehen aber über diejenigen, die sonst bei den (isomorphen) Chlor- und Bromverbindungen bestehen, weit hinaus.

¹ Groth, Chem. Kryst., IV, 142.

Bbe.	Symb.	Anz. d. Fl.	gemessen		berechnet	
			φ	ρ	φ	ρ
<i>c</i>	001	12	\ominus	\ominus	∞	0
<i>b</i>	010	15	— 0° 04°	89 55	θ°	90
<i>m</i>	110	23	59 08	89 55	59 08	90
<i>q</i>	011	17	— 0 01	73 55	θ	73 55
<i>l</i>	11·6·0	2	121 43	6 51	120 52	6° 26'
<i>k</i>	0·1·12	1	0 07	17 32	0° 00	17° 30

Bbe.	Symb.	Anz. d. Fl.	gemessen		berechnet	
			ξ_0	90— η	ξ_0	90— η
δ	113	2	48 22	38 52	49 09	38 18
π	123	6	66 12	52 59	66 37	52 29
ξ	384	(2)	81 49	57 29	81 48	58 09

Danach Achsenverhältnis $a : b : c = 0.5977 : 1 : 3.4703$.
 Krystallklasse: rhombisch-pyramidal.

Die Fläche 104 bei Grünling läßt sich mit keiner der beobachteten Flächen am entsprechenden Dibromchinon vergleichen. Hingegen ist eine auffallende morphotrophe Beziehung zu dem von Fels Zs. f. Kr. 37, 474 gemessenen 2, 5-Dibromchinon vorhanden, wenn man dessen Zone [100] zur *c*-Achse macht. Der Winkel φ beträgt dann $28^\circ 27'$ (vom Verfasser an 4 Fl. gemessen $28^\circ 50'$), dessen Komplement also $61^\circ 33'$ (59.08 bei der 2, 6-Verbindung). Bei beiden ist eine deutliche, pseudo-hexagonale Anlage vorhanden. Die Abweichung von der bei der symmetrischer gebauten 2·6 Verbindung vorhandenen rhombischen Symmetrie erfolgt hier in der bei letzterer gewählten Ebene 100, sie beträgt nur $2^\circ 32'$ (vom Verfasser gemessen $2^\circ 8'$). Es entspricht diese Ähnlichkeit der von Jäger an 2, 4, 6- und 2, 3, 5-Tribromtoluol beobachteten Isomorphie (Zs. f. Kryst. 38, 570 u. ff., Groth, Chem. Kryst., IV., 359 und 361). Ein Vergleich der Verhältnisse $c : b$ bei 2·6-Dibromchinon $a : b$ bei 2·5 läßt sich nicht unmittelbar ziehen; die Fläche *q* bei ersterem ist abnormal steil; in Ermangelung guter anderer, stets wie *q* wiederkehrender Flächen mußte diese einen Grundindex erhalten. Wahrscheinlich entspricht der Fläche *o* von Fels die Fläche σ (113).

Die vom Verfasser gemessenen Krystalle, von Gutmann dargestellt, waren zum Unterschied von den von Fels beschriebenen nach *a* tafelig, die entwickelten Flächen dieselben, die optische Orientierung die gleiche.

Methylierung des 2, 6-Dibromhydrochinons.

Die Methylierung wird in der üblichen Weise ausgeführt. Man erhält dabei einen Körper, der aus verdünntem Alkohol rein weiß krystallisiert und bei 56° schmilzt. Ausbeute 31 g aus 40 g Dibromhydrochinon.¹

¹ Ling, Soc. 61, 562.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 20·920 mg lieferten 24·725 mg CO₂ und 5·305 mg H₂O.
 II. 20·530 mg » 24·125 mg CO₂ » 5·005 mg H₂O.
 III. 21·160 mg » 26·920 mg AgBr.
 IV. 22·420 mg » 28·615 mg AgBr.
 V. 0·2061 g » bei der Cariusbestimmung 0·2618 g AgBr.

Gef. I. 32·230% C, 2·830% H;

» II. 32·060% C, 2·730% H;

» III. 54·140% Br;

» IV. 54·310% Br;

» V. 54·050% Br.

Ber. für C₃H₈Br₂O₂: 54·050% Br, 32·430% C, 2·700% H.

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform dieses Äthers folgendes mit:

Aus schwach verdünntem Alkohol erhält man durch Abkühlen flache Nadeln, häufig beiderseits mit spitzer, domatischer Endung. Doppelbrechung mittelstark, senkrecht auf die Blättchenebene steht die spitze Bissectrix γ , die Achsenenebene liegt in der Längsrichtung. Der Winkel $2E$ beträgt zirka 100°, Dispersion $\rho > v$. Auslöschung parallel der Längskante, symmetrisch zur domatischen Endung.

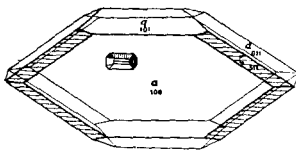


Fig. 5.

2, 6-Dibromhydrochinondimethyläther.

Bei der Messung wurde die Längsrichtung polargestellt, mit Rücksicht auf den alten Gebrauch jedoch wurde die Längskante als b Achse, die dazu senkrechte als c -Achse aufgefaßt. Als Begrenzungselemente treten auf: a (100) = der Tafelfläche, q (101), d (011). Der Winkel $a : q$ beträgt $31^\circ 28\frac{1}{2}'$, der Winkel $011 : 0\bar{1}1$ $73^\circ 09\frac{1}{2}'$ (Mittel aus 39, beziehungsweise 21 Messungen). Der Winkel φ für (011) wich von der richtigen Lage um zirka 15' ab, doch waren die Resultate zu schwankend, um auf eine niederere Symmetrie schließen zu können.

Danach ist das Krystallsystem rhombisch, $q_0 p_0 = a = 0\cdot61221$, $b = 1$, $c = q_0 = 0\cdot74212$.

Spaltfläche ist d (011).

An vereinzelt Krystallen, die durch langsames Verdunsten aus der Mutterlauge der erstgewonnenen (aus schwach verdünntem Alkohol) entstanden waren, zeigten sich an den Enden Zuschärfungen, die aber keine bestimmten Reflexe, sondern von c ausgehende Reflexzüge gaben, es dürfte sich um Notflächen oder um Präerosionsflächen handeln.

Die Lage war bei der oberwähnten Polarstellung (nach der b -Achse): φ zirka 101° , ρ zirka $82\frac{1}{2}^\circ$, für das Ende der Reflexzüge. Dies entspricht ungefähr der Fläche (511).

Es wurden auch Ätzversuche mit wenig verdünnter Mutterlauge angestellt; nach zirka 5' Einwirkung ergeben sich gerundete Ätzfiguren auf c , die aber nach 24stündigem Stehen des noch etwas feuchten Präparates prächtigen, deutlich disymmetrischen Figuren Platz machten. An der Begrenzung nahm sicher (durch Messung nachgewiesen) die Fläche q teil, ferner ein stumpferes Doma, etwa (03) entsprechend, die anderen Begrenzungselemente, an denen Pyramiden und Prismen teilnahmen,

gaben keine erkennbaren Reflexe oder Reflexzüge. Vermutlich gehören die oberwähnten Prärosionsflächen dazu. Nach diesen Untersuchungen ist wohl die Krystallform der rhombisch-bipyramidalen Klasse zuzurechnen.

Darstellung des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (VI) durch Nitrierung des 2,6-Dibromhydrochinondimethyläthers (V).

3 g Substanz werden unter Eiskühlung langsam in 10 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen; es erfolgt dabei vollständige Lösung. Man gießt in ein Becherglas auf zerkleinerte Eisstücke und erhält dabei ein gelbes Produkt, das aus wenig Alkohol in ganz lichtgelben Krystallen kristallisiert und bei 150 bis 151° schmilzt. Ausbeute fast theoretisch.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

I. 0·2696 g	lieferten	17·6 cm ³ N	bei t = 21°	und B 742 mm	} über 50 - prozentiger KOH aufgefangen.
II. 0·3405 g	»	22·3 cm ³ N	» t = 24°	» B 742 mm	
III. 0·2882 g	»	18·5 cm ³ N	» t = 21°	» B 740 mm	
IV. 0·1602 g	»	10·3 cm ³ N	» t = 22°	» B 750 mm	} über 33 - prozentiger KOH aufgefangen.

V. 0·1805 g » bei der Cariusbestimmung 0·1760 g Ag Br.

- Gef. I. 7·40% N;
 » II. 7·34% N;
 » III. 7·25% N;
 » IV. 7·22% N;
 » V. 41·49% Br.

Ber. für C₈H₆Br₂N₂O₈: 7·26% N, 41·45% Br.

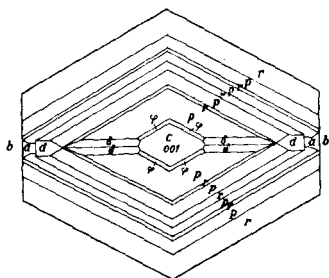


Fig. 6.

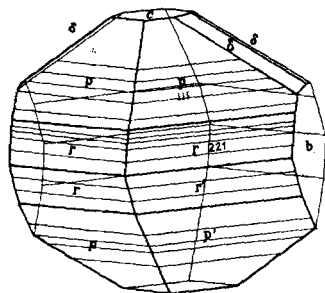


Fig. 7.

Dibromdinitrohydrochinondimethyläther.

Beim Auskristallisieren aus heißem Alkohol erhält man langsäulenförmige Krystalle, die beim langsamen Verdunsten als aneinandergereihte pyramidale Krystalle oder rhombische Tafeln weiterwachsen; die dabei ausgeschiedenen Einzelkrystalle sind rhombische Tafeln oder Pyramiden. Die Streckung der säulenförmigen Krystalle geht nach einer Pyramidentafel.

Senkrecht auf die Tafelebene steht die spitze Bissetrix γ , Achsenwinkel 2 E zirka 83° (mit Bertrand'scher Linse gemessen).

Bh.	Symb.	Anz.	beobachtet		ρ	berechnet		Kantenwinkel berechnet
			φ	ρ		φ	ρ	
<i>b</i>	010	12	0° 04'	90	0° 00	90	—	$p:p'(111:\bar{1}\bar{1}1)$ 45° 01'
<i>c</i>	001	6	∞	0	∞	0		
<i>d</i>	021	7	0° 17'	51°	0° 00	51°	14·6	$p:p''(111:\bar{1}\bar{1}1)$ 87° 12·8'
<i>p</i>	11	24	60° 57·9	52°	60 58	52°	04·5	
<i>r</i>	221	16	60° 58·1	68°	60 58	68°	42·9	$r:r'(221:\bar{2}\bar{2}1)$ 53° 46·2
δ	155	7	19 40	33	19° 48·9	33°	30·4	$r:r''(221:\bar{2}\bar{2}1)$ 109° 7·7
ϵ	1·1·12 1·1·10	$\begin{pmatrix} 3 \\ 4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 60^\circ & 50' \\ 60^\circ & 25' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6^\circ & 10' \\ 7^\circ & 15' \end{pmatrix}$	60° 58 60° 58	7° 6°	18·8 06·3	$1\cdot1\cdot10:\bar{1}\cdot1\cdot10$ $1\cdot1\cdot12:\bar{1}\cdot1\cdot12$ 7° 07' 42" 5° 54'

Die beiden Reihen für φ gelten bei Einbeziehung, beziehungsweise Ausschluss eines sehr schlechten Reflexes.

Die Krystalle gaben für die Pyramiden ausgezeichnete Reflexe, die Ablesungen schwanken für dieselben nur um wenige Minuten. Beobachtet wurden folgende Flächen (nach ihrer hauptsächlichsten Entwicklung geordnet):

b (010), *p* (111), *r* (221) mit *p* oszillierend), *c* (001), *d* (021), δ (155), ϵ (1·1·10). φ war im allgemeinen matt, δ sehr klein und etwas gerundet, daher große Schwankungen in den Wertbeobachtungen, der Index entspricht einer mittleren Lage.

Sowohl die Basis *c* als auch die Flächen δ und ϵ waren oft nur auf einer Seite der *c*-Achse ausgebildet, Ätzversuche führten aber zu keinem entscheidenden Resultate, ob die Substanz der rhombisch pyramidalen Klasse zuzurechnen sei. In perspektivischem Bilde, in dem die Flächen *d* und φ weggelassen und die oszillatorische Streifung der Flächen *p*, beziehungsweise *r* nur durch Striche angedeutet ist, wurde dieser Verschiedenheit durch Weglassen der Flächen δ auf der Unterseite Rechnung getragen. Die Ausbildung gibt idealisiert das Kopfbild (Fig. 6) wieder.

Bei der Berechnung der Elemente $0.55506 : 1 : 0.62285$ wurden die Messungen für r mit $\frac{1}{4}$ Gewicht gegen jene für p eingeführt.

Die Anlage ist mithin pseudohexagonal. Eine Ähnlichkeit mit Dibromhydrochinondimethyläther ist vorhanden; um dieselbe hervortreten zu lassen, müßte p den Index 121, $r = 111$, $d = 011$ erhalten, das Achsenverhältnis würde dann $0.50740 : 1 : 0.80278$.

Die Anlage ist jedoch bei beiden insofern stark verschieden, als bei dem Nitrokörper der pyramidale Charakter vorwiegt, beim 2,6-Dibromhydrochinondimethyläther hingegen der tafelige, die größte Fläche sowie (101) des letzteren fehlt bei der Nitroverbindung.

Von einer Isomorphie kann also nicht gesprochen werden.

Eine Spaltbarkeit scheint nach p oder nach (011) zu gehen.
