

# Zur Kenntnis der Brom- und der Bromnitroresorzine

## VIII. Mitteilung über Bromphenole <sup>1</sup>

Von

Moritz Kohn und Georg Löff.

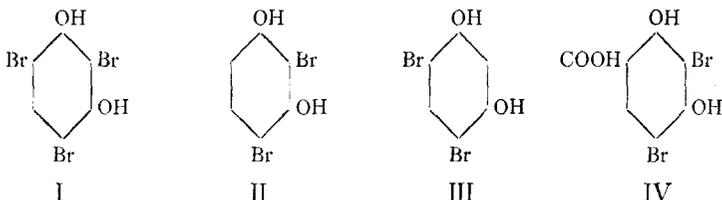
(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1924.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung des Resorzindimethyläthers hat Hönig<sup>2</sup> vor etwa 46 Jahren den Dibromresorzindimethyläther vom Schmelzpunkte 137 bis 138°<sup>3</sup> dargestellt. Über die Struktur dieses Äthers ist bisher nichts bekannt geworden.

Die Bromierung des Resorzins selbst unter Anwendung von 3 Molen Brom liefert in wässriger Lösung, wie schon Hlasiwetz und Barth<sup>4</sup>, oder in eisessigsaurer Lösung, wie viel später Benedikt<sup>5</sup> gezeigt hat, das Tribromresorzin (I).

Als Zwischenprodukte auf dem Wege zum Tribromresorzin können die beiden isomeren Dibromresorzine (II und III) auftreten.



Durch anhaltendes Kochen von Dibrom- $\beta$ -resorzylsäure mit Wasser ist Zehenter<sup>6</sup> zu einem Dibromresorzin vom Schmelzpunkte 91·5 bis 92·5° gelangt. Richard Meyer und Conzetti<sup>7</sup> haben die Versuche Zehenter's wiederholt und aus den Substitutionsgesetzen den Schluß gezogen, daß der Dibrom- $\beta$ -resorzylsäure die Formel IV, also dem durch Entcarboxylierung der Säure entstehenden Dibromresorzin die Formel II zukommen müsse. Richard Meyer und

<sup>1</sup> VII. Mitteilung: »Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons« von M. Kohn und L. Guttmann. — Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 3. Juli 1924.

<sup>2</sup> Berliner Berichte, 11, 1041 (1878).

<sup>3</sup> Tiemann und Parrisius (Berl. Ber., 13, 2365) geben 141° als Schmelzpunkt an.

<sup>4</sup> Annalen, 130, 357 (1864).

<sup>5</sup> Monatshefte für Chemie, 4, 227 (1883).

<sup>6</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 468 (1881).

<sup>7</sup> Berliner Berichte, 32, 2106 (1899).

Conzetti zeigten ferner, daß dieses Dibromresorzin (II) beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink Eosin gibt, was ihnen als weitere Stütze der Formel (II) dient. Nun hat Zehenter<sup>1</sup> auch Resorzin selbst in einer Suspension in Schwefelkohlenstoff vorsichtig bromiert und dabei ein anderes Dibromresorzin vom Schmelzpunkte 110 bis 112° erhalten. Über die Struktur dieses Dibromresorzins finden sich in der Literatur keine Angaben. Auch Rosenmund,<sup>2</sup> dem erst kürzlich seine Darstellung durch die Bromierung des Resorzins unter Anwendung von Chinolin als Bromüberträger geglückt ist, spricht sich nicht über die Struktur aus. Da aber, wie gesagt, das 2, 4-Dibromresorzin schon bekannt ist, müssen wir den Schluß ziehen, daß dem durch direkte Bromierung des Resorzins entstehenden Dibromresorzin vom Schmelzpunkte 110 bis 112° die Konstitution des 4, 6-Dibrom-1, 3-dioxybenzols (III) zukommt. Wir haben uns überzeugt, daß das nach Zehenter's Vorschrift dargestellte 4, 6-Dibromresorzin beim Schütteln mit Kali und Dimethylsulfat Hönig's Äther liefert. Dieser ist demnach das 4, 6-Dibrom-1, 3-dimethoxybenzol (V).

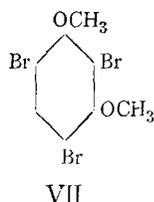
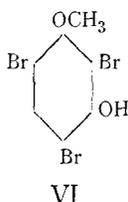
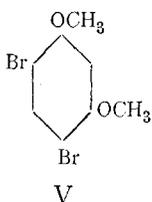
Der Äther von Hönig wird beim Übergießen mit Brom nur allmählich angegriffen. Es erfolgt eine langsame Bromwasserstoffentwicklung. Die Analyse dieses Bromierungsproduktes, das sich auch durch vielfaches Umkrystallisieren aus Eisessig, selbst unter Beifügung von Tierkohle, nicht ganz weiß erhalten ließ, ergab einen Bromgehalt, der annähernd auf den eines Tribromresorzindimethyläthers stimmte. Das Bromatom kann nur in die Stellung 2 eingetreten sein. Torrey und Hunter<sup>3</sup> hatten schon den Tribromresorzindimethyläther von der Stellung 2, 4, 6 gewonnen, indem sie das Silbersalz des Tribromresorzindimethyläthers mit Jodmethyl behandelten. Sie gaben einen Schmelzpunkt von 68 bis 69° an, während unser Tribromresorzindimethyläther bei 60 bis 61° schmolz. Unser durch direkte Bromierung des Hönig'schen Äthers gewonnenes Präparat läßt sich aber durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung zum 2, 4, 6-Tribromresorzin (I) von Hlasiwetz und Barth entmethylieren. Hingegen kann das Tribromresorzin nicht in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert werden, weil beim Übergießen mit Kalilauge an der Luft sofort schwarze Lösungen entstehen. Durch Zufügen von Natriumhydrosulfit kann diese starke Verfärbung vermieden werden und man erhält dann bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat einen weißen Methyläther vom Schmelzpunkt 62°. Der Mischschmelzpunkt mit unserem Bromierungsprodukt des Hönig'schen Äthers war 61°. Die Ausbeute bei der Methylierung des Tribromresorzins in Gegenwart von Hydrosulfit ist jedoch außerordentlich schlecht. Hingegen haben wir schließlich einen präparativ sehr brauchbaren Weg zur

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 8, 296 (1887).

<sup>2</sup> Berliner Berichte, 56, 1276 (1923).

<sup>3</sup> Journal of the American Chemical Society, 33, 203 (Zentralblatt 1911, I, 810).

Darstellung des Tribromresorzindimethyläthers gefunden, indem wir vom Resorzinmonomethyläther ausgingen. Dieser ist bereits von Tiemann und Parrisius<sup>1</sup> durch Bromieren in ätherischer Lösung sowie etwa gleichzeitig von Benedikt<sup>2</sup> durch Bromieren in Eisessig in das Tribromderivat (VI) übergeführt worden. Aus dem Tribromresorzinmonomethyläther (VI) erhält man durch Schütteln



mit Kali und Dimethylsulfat den Tribromresorzindimethyläther (VII) ohneweiteres in guter Ausbeute. Das Präparat schmilzt scharf bei 69°; Torrey und Hunter<sup>3</sup> geben, wie bereits erwähnt, 68 bis 69° an.

Thiele und Eichwede<sup>4</sup> haben beobachtet, daß bei der Einwirkung von Alkylnitriten in Eisessiglösung auf Bromphenole Austausch eines zum Hydroxyl orthoständigen Bromatoms gegen eine Nitrogruppe erfolgt. Unabhängig von den beiden genannten Chemikern ist Zincke<sup>5</sup> etwa zur gleichen Zeit zu demselben Ergebnis gelangt. Er konnte zeigen, daß bei der Behandlung von Brom- und Chlorphenolen mit Kaliumnitrit in Eisessiglösung ein zum Hydroxyl orthoständiges Halogenatom gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird. Zincke's Schüler Dahmer<sup>6</sup> hat dieser Reaktion auch das Tribromresorzin unterworfen. Er hat festgestellt, daß hier ebenfalls Austausch eines Bromatoms gegen die Nitrogruppe erfolgt, indem ein Dibromnitroresorzin entsteht. Es läßt sich die Entstehung der beiden isomeren Dibromnitroresorzine, des 4, 6-Dibrom-2-nitro-1, 3-dioxybenzols (VIII) und des 2, 6-Dibrom-4-nitro-1, 3-dioxybenzols (IX) bei dieser Reaktion voraussehen. Das erstere (VIII) ist bereits im Jahre 1880 von Weselsky und Benedikt<sup>7</sup> beschrieben worden. Dahmer's Nitrierungsprodukt ist davon wesentlich verschieden und muß demnach die Formel IX besitzen. Es zeigt sich also, daß das zwischen den beiden Hydroxylen befindliche Bromatom nicht gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird.

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 13, 2364 (1880).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1, 368 (1880).

<sup>3</sup> A. a. O.

<sup>4</sup> Annalen, 311, 363 (1900).

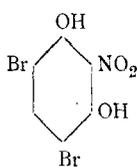
<sup>5</sup> Journal für praktische Chemie, [2], 61, 561 (1900).

<sup>6</sup> Annalen, 333, 360 (1904).

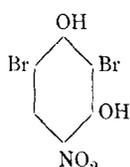
<sup>7</sup> Monatshefte für Chemie, 1, 886 (1880).

Sechs Jahre später haben Raiford und Heyl<sup>1</sup> ebenfalls das Tribromresorzin der Einwirkung von Natriumnitrit in Gegenwart von Eisessig unterworfen und dabei auch das 2, 6-Dibrom-4-nitroresorzin (IX) erhalten.

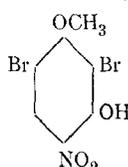
Auch der Tribromresorzinmonomethyläther (VI) wird in Eisessiglösung von Alkalinitrit sehr leicht angegriffen. Es erfolgt wieder Austausch eines Halogenatoms gegen die Nitrogruppe. Die Substanz, welche sich auf diese Weise in guter Ausbeute gewinnen läßt, zeigt die charakteristische gelbe Farbe der ortho-Nitrophenole. Sie wird, in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff erhitzt, zu dem von Dahmer sowie später von Raiford und Heyl aufgefundenen



VIII



IX



X

2, 6-Dibrom-4-nitroresorzin (IX) entmethyliert und muß deshalb das 3-Oxy-1-methoxy-2, 6-dibrom-4-nitrobenzol (X) sein. Hier erfährt also das zur Methoxylgruppe paraständige Bromatom den Austausch gegen die Nitrogruppe, während wieder das Bromatom zwischen der Hydroxyl- und Methoxylgruppe unangegriffen bleibt.

### Darstellung des 4, 6-Dibromresorzins (III).

Zehenter<sup>2</sup> stellt das 4, 6-Dibromresorzin dar, indem er in Schwefelkohlenstoff suspendiertes Resorzin mit etwas weniger als 2 Molen Brom unter Kühlung versetzt und rasch vom unveränderten Resorzin abfiltriert. Aus dem Filtrat läßt er das Dibromresorzin auskrystallisieren. Wir haben uns zuerst genau an diese Vorschrift gehalten, sind aber in der Lage, das folgende, wohl etwas einfachere Verfahren zu empfehlen:

Resorzin wird in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und allmählich mit etwas weniger als 2 Molen Brom unter Kühlung versetzt. Das Dibromresorzin scheidet sich rasch aus. Man fügt zu dem die Flasche erfüllenden Krystallbrei einige Kubikzentimeter Wasser, damit die Hauptmenge des Bromwasserstoffs absorbiert wird. Dann saugt man das Gemisch ab und krystallisiert den weißen Filterrückstand aus kochendem Wasser um. Die Substanz zeigt den von Zehenter angegebenen Schmelzpunkt 110 bis 112°.

<sup>1</sup> American Chemical Journal, 44, 210 bis 215 (Zentralblatt 1910, II, 1217).

<sup>2</sup> A. a. O.

**4, 6-Dibromresorzindimethyläther (V) aus 4, 6-Dibromresorzin (III).**

Das 4, 6-Dibromresorzin von Zehenter läßt sich durch Schütteln mit Kali und Dimethylsulfat leicht methylieren. Es scheidet sich eine weiße Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  zeigt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Dibromresorzindimethyläther, der durch Bromierung des Resorzindimethyläthers in Eisessig nach Hönig's Vorschrift<sup>1</sup> dargestellt wurde, ist  $136^{\circ}$ .

**2, 4, 6-Tribromresorzindimethyläther (VII) aus 4, 6-Dibromresorzindimethyläther (V).**

Der Dibromresorzindimethyläther wird mit einem Überschuß von Brom übergossen. Es entwickelt sich langsam, aber reichlich Bromwasserstoff. Man verrührt energisch, wobei sich der Äther zunächst im Brom löst, bald aber die Masse ganz fest wird. Wenn die Bromwasserstoffentwicklung vorbei ist, übergießt man das Gemenge mit Eisessig und läßt eine halbe Stunde stehen. Dabei löst sich das höherbromierte Produkt, während das unveränderte Ausgangsmaterial ungelöst bleibt. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat den Tribromresorzindimethyläther durch Wasser aus. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Eisessig, selbst unter Beifügung von Tierkohle, wird kein reines Produkt erhalten, vielmehr werden die Krystalle rosa statt weiß und zeigen statt des von Torrey und Hunter angegebenen Schmelzpunktes von  $68$  bis  $69^{\circ}$  einen von  $60$  bis  $61^{\circ}$ . Die Brombestimmung lieferte auch nur einen annähernden Wert:

0·1843 g Substanz lieferten bei der Carius-Bestimmung 0·2722 g AgBr.

Gefunden: Br  $62\cdot85\%$ ;

Berechnet für  $C_9H_7O_2Br_3$ : Br  $63\cdot96\%$ .

Daß es sich dennoch um das richtige Produkt handelt, ist einerseits daraus zu ersehen, daß es, mit dem später zu beschreibenden durch Methylierung gewonnenen reinen Tribromresorzindimethyläther gemischt, keine Schmelzpunktsdepression zeigt, andererseits daraus, daß es sich durch Bromwasserstoff zum Tribromresorzin verseifen läßt.

Der 2, 4, 6-Tribromresorzindimethyläther wird mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unter Rückflußkühlung  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt. Dann wird die Lösung in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Unterdessen scheiden sich geringe Mengen fester Substanz aus, die teils aus einer roten Masse, teils aus darüber angelagerten, langen, durchsichtigen Nadeln besteht. Man filtriert und vernachlässigt den Rückstand. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und dieses Lösungsmittel abgedampft. Der ölige Rückstand wird über Ätzkali im

<sup>1</sup> A. a. O.



das Natronsalz sind gelb und schwer löslich, das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Silbersalz besitzt rote Farbe. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 0·1429 g Substanz lieferten 0·1374 g CO<sub>2</sub> und 0·0218 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 5·510 mg » » 0·242 cm<sup>3</sup> N bei 735 mm Hg und 18° über  
 50prozentiger Lauge.  
 III. 5·107 mg » » 0·225 cm<sup>3</sup> N bei 736 mm Hg und 18° über  
 50prozentiger Lauge.  
 IV. 0·2008 g » » bei der Carius-Bestimmung 0·2270 g AgBr.  
 V. 0·2924 g » » 0·2186 g AgJ nach Zeisel.  
 VI. 0·2773 g » » 0·2040 g AgJ » »

Gefunden: I. C 26·23<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 1·71<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; II. N 4·98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; III. N 5·00<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
 IV. Br. 48·11<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; V. CH<sub>3</sub>O 9·88<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; VI. CH<sub>3</sub>O 9·72<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>: C 25·70<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 1·54<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, N 4·29<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Br 48·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub>,  
 CH<sub>3</sub>O 9·49<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

## 2, 6-Dibrom-4-nitroresorzin (IX).

4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g Dibromnitroresorzinmonomethyläther (X) werden mit 20 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoff von der Dichte 1·78 in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig 5 Viertelstunden lang unter Rückflußkühlung zum lebhaften Sieden erhitzt und dann das Gemisch in Wasser eingetragen, wobei sich eine rote Masse abscheidet. Man filtriert ab und krystallisiert die getrocknete Substanz mehrmals aus Tetrachlorkohlenstoff um. So gewinnt man braune Nadeln vom Schmelzpunkt 146° und den Eigenschaften, die Raiford und Heyl<sup>1</sup> angeben.

<sup>1</sup> A. a. O. Den Schmelzpunkt haben Raiford und Heyl zu 148° gefunden.