

Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers und des Nitrohydrochinondimethyläthers

XI. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

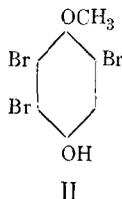
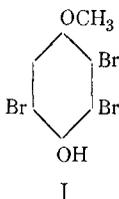
Moritz Kohn und Sara Grün

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1924)

Über die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers in essigsaurer Lösung unter Anwendung zweier Mole Brom ist in der VII. Mitteilung von dem einen von uns in Gemeinschaft mit L. W. Guttmann² berichtet worden.

Zu wesentlich anderen Ergebnissen kommt man jedoch, wenn man den Hydrochinonmonomethyläther direkt mit Brom übergießt oder wenn man die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff mit 3 Molen Brom vornimmt. Man erhält so den Tribromhydrochinonmonomethyläther. Wir müssen denselben als das 1-Methoxy-4-oxy-2, 3, 5-Tribrombenzol (I) auffassen.



Die Möglichkeit der Bildung des isomeren Tribromhydrochinonmonomethyläthers, des 1-Methoxy-4-oxy-2, 5, 6-Tribrombenzols (II) scheint uns ausgeschlossen; denn sie würde den noch nicht beobachteten Fall vorstellen, daß sogar bei einem Überschuß von Brom ein zum Hydroxyl orthoständiges Wasserstoffatom nicht substituiert würde.

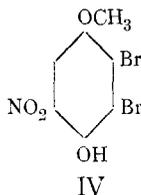
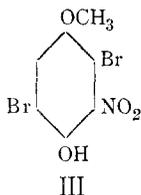
Die Methylierung des Tribromhydrochinonmonomethyläthers vollzieht sich ohne weitere Schwierigkeit und führt zum Tribromhydrochinondimethyläther. Das von uns erhaltene Produkt stimmt

¹ X. Mitteilung: M. Kohn und R. Marberger, Über Chlornitroäther und Bromnitroäther des Hydrochinons sowie des Toluhydrochinons und die Beweglichkeit der Halogenatome in denselben.

² Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 10. Juli 1924.

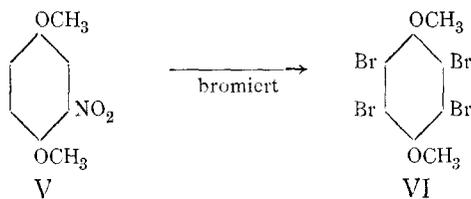
in allen Eigenschaften mit der von M. Kohn und L. W. Guttman¹ durch Methylierung des Tribromhydrochinons bereits dargestellten Substanz überein.

Daß übrigens unser Tribromhydrochinonmonomethyläther die beiden Bromatome in Orthostellung zum Hydroxyl enthält, geht auch aus dem Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber in Eisessiglösung hervor. Es erfolgt Austausch eines zur Hydroxylgruppe orthoständigen Bromatoms gegen die Nitrogruppe und es entsteht ein Mononitrodibromhydrochinonmonomethyläther (III oder IV).



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Eventualitäten (III oder IV) ist bisher von uns nicht getroffen worden. Übrigens hat Zincke², der das Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-oxy-2, 3, 5-Tribrombenzol) der Einwirkung von Kaliumnitrit in Eisessiglösung unterzogen hat, auch nicht entschieden, welches der beiden zum Hydroxyl orthoständigen Bromatome den Austausch gegen die Nitrogruppe erfährt.

Ferner haben wir das Verhalten des Nitrohydrochinondimethyläthers (V) gegen Brom untersucht.



Schon Habermann,³ welcher den Nitrohydrochinondimethyläther zuerst dargestellt hat, hat Brom in Eisessiglösung auf ihn wirken lassen. Es konnte jedoch keine Bromierung festgestellt werden. Der Äther V wird hingegen sehr leicht unter starker Bromwasserstoffentwicklung angegriffen, wenn er direkt mit Brom übergossen wird. Durch Extrahieren des Rohproduktes mit Kalilauge konnten wir einen in Alkalien unlöslichen, weißen Körper vom Schmelzpunkt 191 bis 192° isolieren, dessen Analysen auf den Tetrabromhydrochinondimethyläther (VI) stimmen. Auch der Tetrabromhydrochinondimethyläther, den wir durch Reduktion des Bromanils zu Tetrabromhydrochinon und Methylieren des letzteren erhalten konnten,

¹ A. a. O.

² Annalen 341; 311 (1905).

³ Berlin. Ber. 11; 1037.

zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften; der Mischschmelzpunkt beider Präparate liefert keine Depression.

Es kann also als sicher gelten, daß das Bromierungsprodukt des Nitrohydrochinondimethyläthers der Tetrabromhydrochinondimethyläther ist.

Tribromhydrochinonmonomethyläther (I).

(1-Methoxy-4-oxy-2-3, 5-Tribrombenzol.)

10 g Hydrochinonmonomethyläther werden in einer Porzellanschale mit überschüssigem Brom (24. cm^3) verrieben. Es entwickeln sich starke Bromwasserstoffdämpfe. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade wird der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Die ersten Krystallisationen sind meist noch etwas rosa gefärbt. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren erhält man die Substanz analysenrein, in schneeweißen, langen Nadeln, die vakuumtrocken bei 145° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2019 g	lieferten bei der Cariusbestimmung	0.3149 g AgBr.
II. 0.2064 g	» » » Methoxybestimmung	0.1414 g AgJ.
III. 0.2558 g	» » » »	0.1716 g AgJ.

Gef. I. Br 66.37%; II. CH_3O 9.05%; III. CH_3O 8.87%.

Ber. für $C_7H_5O_2Br_3$: Br 66.48%; CH_3O 8.59%.

Man kann dieselbe Substanz auch erhalten, wenn man den Hydrochinonmonomethyläther mit 3 Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung behandelt.

Methylierung des Tribromhydrochinonmonomethyläthers (I).

Schüttelt man in üblicher Weise eine alkalische Lösung des Tribromhydrochinonmonomethyläthers mit Dimethylsulfat, so scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol vakuumtrocken bei 101 bis 102° schmilzt.

M. Kohn und L. W. Guttmann¹ geben für den Tribromhydrochinondimethyläther, den sie durch Methylierung des Tribromhydrochinons mit Kalilauge und Dimethylsulfat dargestellt hatten, auch den Schmelzpunkt 101 bis 102° an. Eine von der Arbeit der genannten Autoren herrührende, im hiesigen Laboratorium noch vorhandene Probe dieser Substanz, lieferte mit unserem Tribromhydrochinondimethyläther keine Schmelzpunktdepression.

¹ A. a. O.

Darstellung des Nitrodibromhydrochinonmonomethyläthers (III oder IV) aus dem Tribromhydrochinonmonomethyläther (I).

10 g Tribromhydrochinonmonomethyläther werden in 80 cm^3 Eisessig suspendiert und 15 g festes Kaliumnitrit zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wird die Mischung geschüttelt. Nach 3 Stunden wird das Gemisch in Wasser gegossen; es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Er fällt in schönen, länglichen Prismen aus, welche vakuumtrocken unter Zersetzung bei 170° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1849 g lieferten 0·1731 g CO_2 und 0·0260 g H_2O .
 II. 4·873 mg > 0·191 cm^3 N bei 20° und B 715 mm über 50prozentiger Kalilauge.
 III. 0·2005 g > bei der Cariusbestimmung 0·2313 g AgBr.
 IV. 0·2409 g > » » Methoxybestimmung 0·1805 g AgJ.
 V. 0·2646 g > » » » 0·1967 g AgJ.

Gef.: I. C 25·53 $\frac{0}{0}$, H 1·57 $\frac{0}{0}$; II. N 4·30 $\frac{0}{0}$; III. Br 49·09 $\frac{0}{0}$;
 IV. CH_3O 9·90 $\frac{0}{0}$; V. CH_3O 9·82 $\frac{0}{0}$.

Ber. für $C_7H_3O_4NBr_2$: C 25·70 $\frac{0}{0}$, H 1·54 $\frac{0}{0}$; N 4·28 $\frac{0}{0}$; Br 48·90 $\frac{0}{0}$;
 CH_3O 9·48 $\frac{0}{0}$.

Die Substanz liefert mit Alkalien und Ammoniak rote Salze und ein prachtvolles dunkelpurpurotes Silbersalz.

Einwirkung von Brom auf den Nitrohydrochinon-dimethyläther (V).

5 g Nitrohydrochinondimethyläther¹ werden in einem Kolben mit 6 Molen Brom (8·8 cm^3) übergossen. Die Reaktion tritt sofort ein. Wenn sie nachläßt, wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Bei dieser Reaktion entstehen zwei Produkte. In vorwiegender Menge entsteht ein weißer Körper, der in verdünnten Alkalien unlöslich, in Eisessig schwer löslich ist und daneben ein gelber Körper, der sich als in Lauge löslich erwiesen hatte. Die Trennung wird zunächst durch Umkrystallisieren aus Eisessig vorgenommen, die weiße Substanz fällt aus, während die gelbe größtenteils in Lösung bleibt. Die letzten Teile des gelben Körpers, die das weiße Produkt begleiten, werden dem letzteren durch Verreiben mit dreiprozentiger Kalilauge entzogen. Durch nochmaliges Umlösen der alkali-unlöslichen Substanz aus Eisessig, gewinnt man sie in schneeweißen glänzenden prismatischen Krystallen, die bei 190 bis 191° schmelzen.

¹ Der Nitrohydrochinondimethyläther wurde nach der Methode von Mühlhäuser (Annalen 207; 253) dargestellt.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 24·310 mg lieferten 19·085 mg CO₂ und 3·025 mg H₂O.
II. 0·2001 g > bei der Cariusbestimmung 0·3320 g AgBr.

Gef.: I. C 21·41⁰/₀, H 1·39⁰/₀; II. Br 70·61⁰/₀.

Ber. für C₈H₆O₂Br₄: C 21·15⁰/₀, H 1·31⁰/₀; Br 70·47⁰/₀.

Daß wirklich der Tetrabromhydrochinondimethyläther vorliegt, wurde auch noch in folgender Weise bestätigt:

Bromanil wurde durch Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure nach den Angaben von Sarauw¹ in Tetrabromhydrochinon umgewandelt; nur wurde dieses Verfahren dadurch modifiziert, daß das abgespaltene Brom durch Zusatz von etwas schwefliger Säure beseitigt wurde, um die Rückbildung des Bromanils aus dem Tetrabromhydrochinon unter dem Einfluß des freien Broms zu vermeiden. Die wässrige Lösung von schwefeliger Säure wurde in der gerade zur Entfärbung der Flüssigkeit erforderlichen Menge von oben durch den Rückflußkühler zugegeben. Beim Eingießen ins Wasser fällt Tetrabromhydrochinon aus, welches mit Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert den Tetrabromhydrochinondimethyläther liefert, der aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° sich ausscheidet. Der Mischschmelzpunkt mit dem Bromierungsprodukt des Nitrohydrochinondimethyläthers gibt keine Depression.

Durch Verdünnen der eisessigsäuren Mutterlauge mit Wasser wurde der bereits erwähnte alkalilösliche, gelbe, bei der Bromierung des Nitrohydrochinondimethyläthers entstehende Anteil gefällt, abfiltriert, in verdünntem Alkali gelöst, aus der filtrierten Alkalilösung neuerlich mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und schließlich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Auf die Untersuchung dieser Substanz mußten wir vorläufig verzichten, da wir sie bisher nicht in analysenreiner Form erhalten konnten.

¹ Annalen: 209; 122.