

Über einige Bromderivate des *p*-Kresols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben

V. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

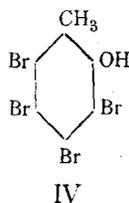
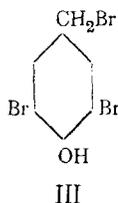
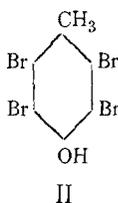
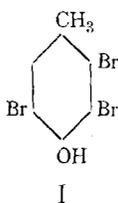
Moritz Kohn und Josua Wiesen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

In einer von M. Kohn und M. Jawetz² im verfloßenen Jahre veröffentlichten Arbeit ist über die Beweglichkeit der Bromatome in einigen Bromderivaten des *o*-Kresols berichtet worden. In den folgenden Blättern werden die Ergebnisse der Versuche, die an einigen Bromderivaten des *p*-Kresols ausgeführt worden sind, dargelegt.

Von Bromderivaten des *p*-Kresols sind von uns der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Tribrom-*p*-Kresol (I), das Tetrabrom-*p*-Kresol (II), sowie das *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (3, 5-Dibrom-4-oxy-1-Brommethylbenzol (III)



unterworfen worden.

Das Tetrabrom-*p*-kresol (II) lieferte hierbei einen unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierenden, sofort krystallinisch erstarrenden Körper, der nach den Ergebnissen der Analyse, sowie

¹ I. Mitteilung; M. Kohn und N. L. Müller, Monatshefte für Chem. 30, 407 (1909).

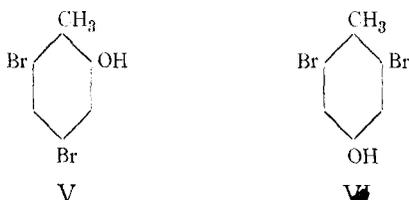
II. Mitteilung; M. Kohn und F. Bum, > > > 33, 923 (1912).

III. Mitteilung; M. Kohn und A. Fink, > > > 44, 183 (1923).

IV. Mitteilung; M. Kohn und M. Jawetz, > > > 44, 195 (1923).

² Monatshefte für Chem., 44, 195 u. f. (1923).

den Ergebnissen der Analyse seines Benzoylderivates ein neues Dibrom-*p*-Kresol ist. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. Kohn und M. Jawetz, welche aus dem Tetrabrom-*o*-Kresol (IV) durch Einwirkung von Benzol und AlCl_3 ein Dibrom-*o*-Kresol erhalten hatten, dem die Struktur des 1-Methyl-2-oxy-4, 6-Dibrombenzols (V)



zugeschrieben werden mußte.

Auch wir müssen in unserem Dibrom-*p*-Kresol die beiden Bromatome als metaständig zur Hydroxylgruppe annehmen und es als das 1-Methyl-4-oxy-2, 6-Dibrombenzol (VI) betrachten. Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wird in einer demnächst erscheinenden, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit geführt werden.

Während aber bei der Einwirkung von AlCl_3 und Benzol auf das Tetra- und auf das Pentabromphenol, wie in der Arbeit von M. Kohn und A. Fink¹ dargelegt wurde, keine niedriger siedenden Produkte erhalten wurden, darf man beim Tetrabrom-*p*-Kresol nicht übermäßig lange erhitzen, denn in diesem Falle werden auch die metaständigen Bromatome angegriffen, die tiefer siedenden Fraktionen vermehren sich und die Ausbeute an Dibrom-*p*-Kresol wird sehr vermindert. Es zeigt sich somit hier durch den Eintritt der Methylgruppe in den Kern eine merkwürdige Auflockerung der metaständigen Bromatome.²

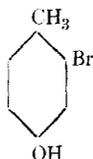
Die gleiche Beobachtung hatten auch M. Kohn und M. Jawetz bei der Einwirkung von Benzol und AlCl_3 auf das Tetrabrom-*o*-Kresol gemacht. Noch mehr tritt diese Erscheinung zutage bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von AlCl_3 auf das Tribrom-*p*-Kresol (I). Auf Grund der bisherigen Beobachtungen hatten wir gehofft, aus dem Tribrom-*p*-Kresol durch Austausch der zur OH-Gruppe orthoständigen Bromatome zu dem Monobromkresol (VII)³ (1-Methyl-4-oxy-2-Brombenzol) gelangen zu können.

¹ Monatshefte für Chem., 44, 183 u. f. (1923).

² Über einen ähnlichen Einfluß der Methylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit, beziehungsweise Beständigkeit von Substanzen siehe Auwers: Ber. 37, 1473 (1904); Annalen 344, 129 (1906); Annalen 356, 173 (1907).

³ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie VIII. 203 und Pummerer, Melamed und Puttfarcken, Berl. Ber., 55, 3116, 3128 (1922).

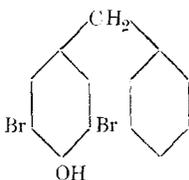
Unsere bisherigen Versuche haben jedoch gelehrt, daß bei der Verwendung von besonders wirksamem Aluminiumchlorid und bei ausreichend langer Erhitzungsdauer völlig reines *p*-Kresol entsteht, so daß in diesem Falle auch das zur OH-Gruppe metaständige



VII

Bromatom einen Austausch gegen Wasserstoff erfährt. Bei gemäßigter Einwirkung von Benzol und AlCl_3 auf das Tribrom-*p*-Kresol ließen sich bisher nur innerhalb weiterer Siedegrenzen übergehende Gemische erhalten, aus welchen vorläufig einheitliche Körper nicht isoliert werden konnten.

Außerdem haben wir auf das von Auwers¹ dargestellte und von ihm genau untersuchte *m,m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid (III) Benzol in Gegenwart von AlCl_3 einwirken lassen. Bei genügend langer Erhitzungsdauer entsteht hierbei reines Phenol. Dieses Resultat steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von M. Kohn und M. Jawetz erhaltenen, die den analogen Orthokörper, das Dibrom-*o*-oxy-benzylbromid, der gleichen Reaktion unterworfen und ebenfalls reines Phenol gewonnen hatten. Die Entstehung des Phenols läßt sich wohl auch hier so erklären, daß primär unter Abspaltung von HBr das Dibromdiphenylmethan-derivat (VIII)



VIII

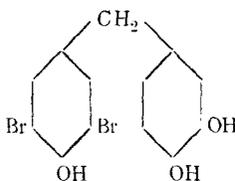
entsteht, welches weiter unter Abspaltung des Methylene restes 2,6-Dibromphenol liefert und dieses wird, wie schon aus der Arbeit von M. Kohn und N. L. Müller² folgt, unter dem Einflusse von Benzol und AlCl_3 zu gewöhnlichem Phenol abgebaut.

Wir haben ferner das *m,m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid (III) auf die Dioxylbenzole in Gegenwart von Kali wirken lassen. Die

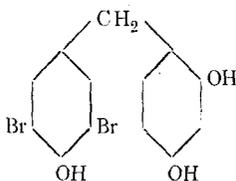
¹ Ber. 36, 1883 (1903).

² Monatshefte für Chem., 30, 407 (1909).

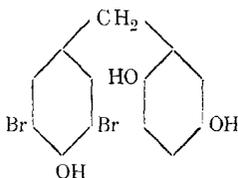
Reaktion verläuft hier ebenso unter Bildung von Diphenylmethanderivaten, wie es M. Kohn und M. Jawetz¹ bei der Einwirkung des Dibrom-*o*-oxy-benzylbromids auf die Dioxybenzole bereits festgestellt haben. Analog den in der Arbeit von M. Kohn und M. Jawetz auseinandergesetzten Überlegungen schreiben wir dem Diphenylmethanderivate aus *m, m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid und Brenzkatechin die Struktur



zu, dem Diphenylmethanderivate aus *m, m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid und Resorzin die Struktur



und dem Diphenylmethanderivate aus *m, m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid und Hydrochinon die Struktur



zu.

Darstellung des Tetrabrom-*p*-Kresols (II).

Am besten ist das Präparat nach der Methode von Bodroux², die im Prinzip auf der Verwendung von Aluminium als Katalysator beruht, darstellbar. Man arbeitet genau so, wie es Kohn und Fink³ für die Darstellung des Pentabromphenols angegeben haben. Für die folgende Reaktion, für welche absolut reine

¹ a. a. O.

² Chem. Zentralblatt 1898, I, 1294; Compt. rend. 126, 1283.

Monatshefte für Chem., 44, 187 und 188 (1923).

und trockene Substanz nötig ist, ist dieselbe nach dem Umkrystallisieren im Xylolbade getrocknet worden. Der Schmelzpunkt ist in Übereinstimmung mit den Angaben von Zincke¹ bei 196° gefunden worden.

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von AlCl_3 auf Tetrabrom-*p*-Kresol (II).

Ein Gemisch von 40 g Tetrabrom-*p*-kresol und ebensoviel AlCl_3 in 100 g Benzol werden unter Rückflußkühlung eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkelbraun, zuweilen violett. Diese Färbungen rühren wahrscheinlich von Oxydationsprodukten des Kresols in Gegenwart des Aluminiumchlorids her. Das Reaktionsgemisch wird in verdünnte Salzsäure eingeschüttet. Es scheidet sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit zehnpromzentiger Kalilauge einige Male extrahiert. Beim Ansäuern der vereinigten alkalischen Anteile mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt eine ölige Fällung. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers überdestilliert. Nach einem Vorlauf, der wohl ein Gemisch von verschiedenen Bromkresolen darstellt, geht das neue Dibrom-*p*-kresol (VI) erst zwischen 280° und 286° (unkorr.) über und erstarrt sofort in der Vorlage. Die Ausbeute beträgt 12 g destillierter Substanz. Man kann sie aus gewöhnlichem, siedendem Petroläther umkrystallisieren. Sie fällt nach dem Erkalten in sehr feinen Nadeln von F. P. 97° aus, die nach dem Absaugen und Abpressen eine schneeweiße asbestähnliche Masse bilden. Die Substanz wird mit niedrig siedendem Petroläther, in dem sie auch bei erhöhter Temperatur sehr schwer löslich ist, nachgewaschen.

Dr. K. Hlawatsch teilt über das optische Verhalten der Krystalle mit: Aus Petroläther konnten auch bei langsamem Abkühlen keine meßbaren Krystalle erhalten werden, sondern nur ein Filz sehr feiner Nadeln, beziehungsweise Haare, welche in der Längsrichtung die Richtung des kleinsten Brechungsexponenten (*a*) besaßen. Eine Untersuchung im konvergenten Lichte war bei der außerordentlichen Dünne der Haare nicht möglich.

0.2107 g Substanz lieferten 0.2413 g CO_2 und 0.0428 g H_2O .

Gef.: C 31.24%, H 2.27%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$: C 31.65%, H 2.27%.

Beim Hinzufügen von Benzoylchlorid zur alkalischen Lösung des Dibrom-*p*-Kresols erhält man eine feste Substanz, die aus Alkohol in schönen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 64° anschießt.

¹ Annalen: 320, 206 (1902).

I. 0·1645 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·2715 g CO₂ und 0·0390 g H₂O.
 II. 0·2005 g Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·2047 g AgBr.

Gef.: C 45·03⁰/₁₀, H 2·65⁰/₁₀, Br 43·45⁰/₁₀.

Ber. für C₁₄H₁₀O₂Br₂: C 45·41⁰/₁₀, H 2·72⁰/₁₀, Br 43·21⁰/₁₀.

Bei dieser Reaktion ist auf die Dauer des Erhitzens und auf den Grad der Wirksamkeit des Aluminiumchlorids besonders zu achten, denn wird weniger als eine Stunde erhitzt, so wird nicht alles Tetrabrom-*p*-Kresol umgesetzt, was an der Entwicklung von HBr während der Destillation und dem Auftreten eines beträchtlichen teerigen Rückstandes im Fraktionierkolben zu erkennen ist. Wird hingegen länger erhitzt, so wird der Vorlauf größer und die Ausbeute an Dibrom-*p*-Kresol sehr vermindert.

Die neutralen Anteile werden zur Gewinnung des Brombenzols nach Abdestillieren des Äthers einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das mit dem Wasserdampf übergehende schwere Öl liefert beim Fraktionieren Brombenzol vom richtigen Siedepunkte.

Darstellung des Tribrom-*p*-Kresols (I).

Dasselbe wurde im wesentlichen nach der von Zincke¹ angegebenen Methode dargestellt; nur wurde die Abänderung vorgenommen, daß statt des von ihm verwendeten Chloroforms der billigere Tetrachlorkohlenstoff mit gleichem Erfolg benützt wurde. Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben von Zincke 102°.

Einwirkung von Benzol und AlCl₃ auf das Tribrom-*p*-kresol (I).

Ein Gemisch von 40 g Tribrom-*p*-Kresol und ebensoviel AlCl₃ wird in 110 g Benzol unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade 2¹/₂ Stunden erhitzt und das Reaktionsprodukt sowie im vorigen Versuche mit Tetrabromkresol beschrieben ist, aufgearbeitet. Der saure Anteil liefert nach dem Verjagen des Äthers reines in der Vorlage sofort erstarrendes *p*-Kresol vom Siedepunkt 194 bis 198°. Das Benzoylderivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 70° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben² für *p*-Kresylbenzoat. Die neutralen Anteile enthalten das gebildete Brombenzol.

Dieser Versuch wurde in dem Bestreben, zu dem Monobrom-*p*-kresol (VII, 1-Methyl-2-Brom-4-oxy-Benzol) zu gelangen, mit der Abänderung wiederholt, daß nur dreiviertel Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt destillierte dann bei fortwährend steigendem Quecksilberfaden zwischen 210 und 270°, ohne daß hieraus durch Fraktionieren ein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

¹ Annalen: 320, 202 (1902).

² Annalen: 171, 142; Journal für prakt. Chem. 36 (2), 8.

Einwirkung von Benzol und AlCl_3 auf das *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (III).

Das *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid wurde nach den Angaben von Auwers¹ dargestellt. Bei der wiederholten Darstellung dieses Präparates konnten wir uns überzeugen, daß man nur dann gute Ausbeuten erzielt, wenn man die von Auwers angegebene Temperatur sehr genau einhält und das Brom nur ganz langsam zutropfen läßt.

Auf 35 g *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid läßt man 35 g AlCl_3 und 100 g Benzol einwirken. Die Ausführung des Versuches gestaltet sich so, wie beim Versuche mit Tetrabrom-*p*-Kresol beschrieben worden ist. Nur ist eine etwa dreistündige Erhitzungsdauer nötig. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende saure Reaktionsprodukt geht beim Fraktionieren bei 179 bis 184° über. Um zu erhärten, daß es sich hier um reines Phenol handelt, wurde benzoyliert.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Benzoylderivat zeigt den Schmelzpunkt des Phenylbenzoates (67°). Auch der Mischschmelzpunkt dieses Präparates mit dem Benzoylderivat des Phenoles, das M. Kohn und M. Jawetz bei der Einwirkung von Benzol und AlCl_3 auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid erhalten hatten, zeigte keine Depression.

Einwirkung von Hydrochinon auf das *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (III).

Ein Gemisch von 17 g *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (1 Mol), 30 g Hydrochinon (5 Mol) und 20 cm^3 Wasser wird unter Rückflußkühlung zum lebhaften Sieden erhitzt und von oben eine Lösung von 3 g KOH in 5 cm^3 Wasser im Laufe einer halben Stunde in kleinen Anteilen eingetragen. Man erhält eine Stunde lang im lebhaften Sieden, worauf die Lösung meistens neutral reagiert. Man gießt nun das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser und säuert mit Schwefelsäure an. Der hierdurch gefällte Niederschlag ist nach ein- bis zweistündigem Stehen ganz fest und man kann nun absaugen. Der Körper läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Er bildet ein glitzerndes Krystallmehl. Einmal umkrystallisiert ist er aber im Wasser bedeutend schwerer löslich und wird nun am besten aus Benzol, dem etwas Alkohol zugegeben wird, umkrystallisiert, da die Substanz in Benzol sehr schwer löslich, hingegen in Alkohol leicht löslich ist. Schmelzpunkt 200° unter Zersetzung (Dunkelfärbung). Ausbeute 23 g Rohprodukt.

¹ a. a. O.

- I. 0·1700 g vakuum trock. Subst. lieferten 0·2594 g CO₂ und 0·0420 g H₂O.
 II. 0·1967 g bei 60° getrock. Subst. lieferte bei der Cariusbestimmung 0·1974 g AgBr.
 III. 0·1988 g bei 60° » » » » » » 0·2005 g AgBr.
 Gef.: I. C 41·63⁰/₁₀, H 2·76⁰/₁₀; II. Br 42·71⁰/₁₀; III. Br 42·92⁰/₁₀.
 Ber. für C₁₃H₁₀O₃Br₂: C 41·73⁰/₁₀, H 2·67⁰/₁₀, Br 42·75⁰/₁₀.

Die in Kalilauge gelöste Substanz wurde mit Benzoylchlorid behandelt, es bildete sich ein fester Körper, der in Aceton sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich ist. Zum Zwecke der Reinigung wurde daher aus der Acetonlösung mit Alkohol gefällt. Die schön weiße, blätterig kristallinische Substanz hat den Schmelzpunkt 150°.

- I. 0·1634 g bei 60° getrock. Subst. lieferten 0·3544 g CO₂ und 0·0496 g H₂O.
 II. 0·1872 g bei 60° » » » bei der Cariusbestimmung 0·1033 g AgBr.
 Gef.: C 59·17⁰/₁₀, H 3·39⁰/₁₀, Br 23·48⁰/₁₀.
 Ber. für C₃₁H₂₂O₆Br₂: C 59·47⁰/₁₀, H 3·23⁰/₁₀, Br 23·30⁰/₁₀.

Einwirkung von Resorzin auf das *m, m*-Dibrom-*p*-oxy-benzylbromid (III).

Der Versuch wird mit den gleichen Gewichtsmengen und in der gleichen Weise, wie beim Versuch mit Hydrochinon beschrieben ist, ausgeführt. Das in angesäuertes Wasser eingegossene Reaktionsgemisch liefert zunächst eine ölige Fällung. Nach eintägigem Stehen wird sie aber immer fest. Das Festwerden läßt sich aber dadurch beschleunigen, daß man die Flüssigkeit mit der Substanz noch einmal aufkochen läßt. Zuweilen ist die Flüssigkeit rot und die Substanz gelb gefärbt. Der Körper läßt sich aus Wasser leicht umkrystallisieren, die Färbung bleibt aber auch dann haften. Schmelzpunkt zwischen 182 und 183°. Ausbeute 19 g Rohprodukt.

- I. 3·400 mg vakuumtrockener Substanz lieferten 5·1800 mg CO₂ und 0·87 mg H₂O.¹
 II. 3·662 mg » » » » 5·620 mg CO₂ » 0·93 mg H₂O.
 III. 3·196 mg » » » » 1·367 mg Brom.
 IV. 3·525 mg » » » » 1·513 mg Brom.
 Gef.: I. C 41·56⁰/₁₀, H 2·86⁰/₁₀; II. C 41·87⁰/₁₀, H 2·84⁰/₁₀; III. Br 42·77⁰/₁₀;
 IV. Br 42·92⁰/₁₀.
 Ber. für C₁₃H₁₀O₃Br₂: C 41·73⁰/₁₀, H 2·67⁰/₁₀, Br 42·75⁰/₁₀.

Auch in diesem Falle liefert die Benzoylierung nach eintägigem Stehen einen festen Körper, der in Aceton sehr leicht löslich ist, aber auf Zusatz von Alkohol sich nur träge und etwas bräunlich gefärbt abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 175 bis 177°, nachdem sie schon bei 170° weich zu werden beginnt. Wie die folgenden Zahlen lehren, ist es uns nicht gelungen, in diesem Falle die Substanz völlig analysenrein zu erhalten.

¹ Die Mikrobestimmungen verdanken wir Herrn Dr. A. Schoeller.

3·578 *mg* Substanz lieferten 7·88 *mg* CO₂ und 1·16 *mg* H₂O.

Gef. C 60·08⁰/₁₀, H 3·62⁰/₁₀.

Ber. für C₃₁H₂₂O₆Br₂: C 59·47⁰/₁₀, H 3·23⁰/₁₀.

Einwirkung von Brenzkatechin auf das *m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (III).

Auch in diesem Falle entsprechen die Gewichtsmengen und die Ausführung des Versuches den für das Hydrochinon gemachten Angaben. Das beim Eintragen in angesäuertes Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt wird manchmal bald fest und ist etwas grau gefärbt. Es wird abgesaugt und läßt sich aus Wasser sehr gut umkrystallisieren. Schmelzpunkt 147° bis 148° unter Dunkelfärbung. Ausbeute 16 *g* Rohprodukt. Die Substanz ist sowohl in Alkohol, als auch im Gegensatze zu ihren Isomeren, in Benzol leicht löslich.

I. 0·1447 *g* vak. trock. Substanz lieferten 0·2217 *g* CO₂ und 0·0356 *g* H₂O.

II. 3·446 *mg* » » » » 5·290 *mg* CO₂ und 0·89 *mg* H₂O.

III. 0·1687 *g* » » » » bei der Cariusbestimmung 0·1695 *g* AgBr.

IV. 3·303 *mg* » » » » 1·398 *mg* Br.

Gef.: I. C 41·80⁰/₁₀, H 2·75⁰/₁₀; II. C 41·88⁰/₁₀, H 2·89⁰/₁₀; III. Br 42·73⁰/₁₀;

IV. Br 42·32⁰/₁₀.

Ber. für C₁₃H₁₀O₃Br₂: C 41·73⁰/₁₀, H 2·67⁰/₁₀, Br 42·75⁰/₁₀.

Auch dieser Körper liefert gleich seinen Isomeren ein festes Benzoylderivat, das sich in Aceton leicht löst, aber ebenso wie das Benzoylderivat vom Resorzinkörper nicht in gut krystallisierter Form erhalten werden konnte. Aus der Acetonlösung mit Alkohol gefällt, hat es den Schmelzpunkt zwischen 65 bis 68°. (Es wird bei dieser Temperatur dickflüssig und bräunlich.) Die Analyse stimmt hier gut auf das Tribenzoylderivat.

I. 3·731 *mg* vakuumtrockener Substanz lieferten 8·065 *mg* CO₂ und 1·11 *mg* H₂O.

II. 3·522 *mg* » » » » 7·625 *mg* CO₂ und 1·09 *mg* H₂O.

III. 3·370 *mg* » » » » 0·798 *mg* Br.

IV. 3·486 *mg* » » » » 0·823 *mg* Br.

Gef.: I. C 58·97⁰/₁₀, H 3·32⁰/₁₀; II. C 59·06⁰/₁₀, H 3·46⁰/₁₀; III. Br 23·68⁰/₁₀;

IV. Br 23·61⁰/₁₀.

Ber. für C₃₄H₂₂O₆Br₂: C 59·47⁰/₁₀, H 3·23⁰/₁₀, Br 23·30⁰/₁₀.