

Über den Diphenyläther des 2, 5-Dioxychinons und verwandte Verbindungen

XXIII. Mitteilung über Bromphenole

Von

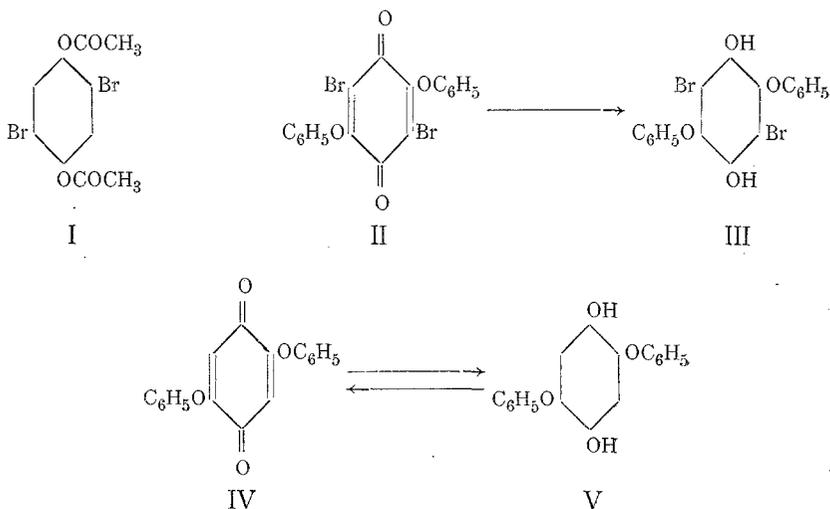
Moritz Kohn und Josef Julius Sußmann

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

Da sich Zinkstaub und Eisessig, wie in der vorangehenden Mitteilung dargelegt worden ist, als geeignetes Entbromungsmittel erwiesen hatte, haben wir solche Versuche auch beim Bromanil ausgeführt, nur haben wir an Stelle des Eisessigs Essigsäureanhydrid benützt.

Beim Bromanil erhält man, wie wir gefunden haben, durch Kochen mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig glatt das 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat (I). Es treten also zwei zueinander *p*-ständige Bromatome aus und werden durch Wasserstoff ersetzt. Das so gewonnene 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat wurde durch die Analyse und seinen mit den Literaturangaben übereinstimmenden Schmelzpunkt¹ einwandfrei identifiziert.



¹ H. Schulz, Berliner Ber. 15, 654 (159·5 bis 161°).

Die gleichen Versuche haben wir auch mit dem Tribromchinon, welches durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol, nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann,¹ leicht darstellbar ist, ausgeführt. Bei der reduzierenden Acetylierung wird das Tribromchinon unter gleichzeitiger Entbromung angegriffen. Man erhält dabei ebenso das 2, 5-Dibromhydrochinondiäacetat wie aus dem Bromanil.

Dieses Ergebnis erscheint leicht verständlich, denn offenbar muß auch die reduzierende zum 2, 5-Dibromhydrochinondiäacetat führende Acetylierung des Bromanils über das Tribromhydrochinon als Zwischenprodukt führen.

Jakson und Grindley² verdanken wir die schöne Beobachtung, daß Bromanil bei der Behandlung mit Alkaliphenolaten zwei zueinander *p*-ständige Bromatome gegen Phenoxyreste austauscht, indem der Bromanilsäurediphenyläther (II) gebildet wird. Letzterer kann durch die Reduktion in den Hydrobromanilsäurediphenyläther (2, 5-Diphenyläther des 1, 2, 4, 5-Tetraoxy-3, 6-Dibrombenzols III) umgewandelt werden.

Wir haben Bromanilsäurediphenyläther mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig anhaltend gekocht. Hierauf haben wir die essigsäure Lösung mit Chromsäure oxydiert, wobei ein in prächtigen gelben Blättern krystallisierendes, völlig halogenfreies Chinon der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_4$ sich bildet. Es liegt somit der bisher unbekannte Diphenyläther (IV) des 2, 5-Dioxychinons vor. Bemerkenswert ist, daß der 2, 5-Dioxychinondiphenyläther (IV) rein gelb, während der Bromanilsäurediphenyläther (II) orangerot ist. Zum Dimethyläther des 2, 5-Dioxychinons sind bereits Nietzki und Schmidt,³ sowie unabhängig von den Genannten später Knövenagel und Bückel⁴ gelangt. Das analysenreine halogenfreie Chinon wurde mit Zinkstaub und Eisessig zum Hydrochinon, dem 2, 5-Diphenyläther des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols (V) reduziert. Das Acetat des letzteren wird natürlich erhalten, wenn man den 2, 5-Dioxychinondiphenyläther (IV) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid behandelt. Die Methylierung des 2, 5-Diphenyläthers des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols mit Kalilauge und Dimethylsulfat führt zum 1, 4-Dimethyläther des 2, 5-Diphenyläthers des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols.

Wir haben auch bromanilsaures Natrium (VI) mit überschüssigem Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig in Reaktion gebracht. Die primär entstehende Hydrobromanilsäure (1, 2, 4, 5-Tetraoxy-3, 6-Dibrombenzol VII) ist bisher nicht näher untersucht worden. Wohl aber konnten wir auf Grund der bei der reduzierenden Acetylierung des Bromanils und Tribromchinons von uns

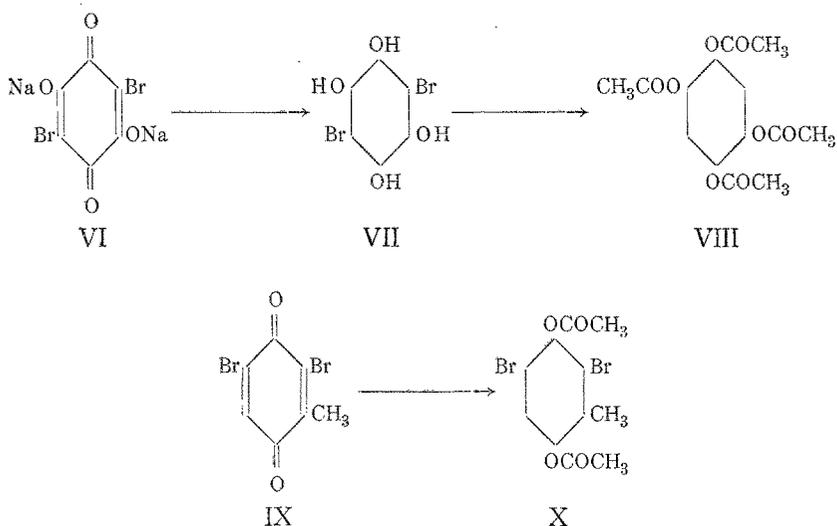
¹ Monatshefte für Chemie 46, 579 (1925).

² Americ. chem. Journ. 17, 651.

³ Berliner Ber. 21, 2376.

⁴ Berliner Ber. 34, 3996.

gemachten Erfahrungen erwarten, daß in der Hydrobromanilsäure die beiden zueinander *p*-ständigen Bromatome, von denen jedes sich zwischen zwei Hydroxylen befindet, als besonders leicht gegen Wasserstoff austauschbar erweisen werden. Wir haben uns in unseren Hoffnungen nicht getäuscht. Man erhält dabei, wenn die reduzierende Acetylierung entsprechend lang gedauert hat, ein völlig halogenfreies Produkt der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_8$. Die primär entstehende Hydrobromanilsäure (1,2,4,5-Tetraoxy-3,6-Dibrombenzol VII) wird demnach zum 1,2,4,5-Tetraoxybenzol entbromt, welches letzteres acetyliert wird.



Das Bromanil kann bekanntlich sehr leicht und in reichlicher Menge aus Phenol¹ wie auch aus Hydrochinon² gewonnen werden und die bloße Einwirkung von Alkalien auf das Bromanil führt zu den bromanilsauren Salzen. Da nach unseren Beobachtungen die reduzierende und gleichzeitig entbromende Acetylierung des bromanilsauren Natriums zum Tetraacetat des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols (VIII) sich auch gut bewerkstelligen läßt, ist damit ein sehr einfacher vom Phenol, beziehungsweise Hydrochinon zum 1,2,4,5-Tetraoxybenzolacetat führender Weg aufgefunden worden. Allerdings stimmt der Schmelzpunkt, den die Entdecker des Tetraoxybenzolacetats, Nietzki und Schmidt,³ für ihre Substanz angegeben haben und der auch in alle Lehr- und Handbücher Aufnahme gefunden hat (217°) nicht mit dem von uns beobachteten (226°) überein.

¹ Kempf, Berliner Ber. 47, 2615 (1914).

² Ling, Soc. 61, 568 und

Torrey und Hunter, Americ. Soc. 34, 702 (1912).

³ Berliner Ber. 21, 2374 und 22, 1654.

Wir haben die Darstellung des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzolacetats nach der von uns angegebenen Methode des öfteren wiederholt und dabei stets den gleichen Schmelzpunkt beobachtet. Vielleicht ist übrigens die von Nietzki und Schmidt gemachte Schmelzpunktangabe eine unkorrigierte oder durch einen Druckfehler veranlaßt worden.

Im Anschluß an unsere Versuche über die reduzierende und gleichzeitig entbromende Acetylierung der Derivate des gewöhnlichen Chinons haben wir auch die gleichen Versuche mit dem Dibromtoluchinon (IX) [3, 5-Dibrom-2-Methyl-1, 4-Benzochinon] gemacht. Letzteres entsteht, wie Claus und Hirsch¹ gefunden haben, durch Oxydation des gewöhnlichen Tribrommetakresols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in guter Ausbeute.

Die Untersuchungen von Klages und Liecke² haben gelehrt, daß Halogenatome aus Halogenbenzolen durch Jodwasserstoff und Phosphor sehr schwierig abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden. Tritt hingegen eine Methylgruppe in Ortho- oder Parastellung zum Halogen ein, so wird das Halogen viel leichter durch Jodwasserstoff und Phosphor abspaltbar. Noch mehr als durch eintretende Alkylgruppen wird nach den Angaben von Klages und Liecke durch Hydroxylgruppen, besonders in Ortho- und -Parastellung, die Abspaltbarkeit des Halogens erleichtert. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Klages und Liecke stehen die Ergebnisse, welche M. Kohn und A. Fink,³ M. Kohn und M. Jawetz,⁴ M. Kohn und J. Wiesen⁵ bei der Entbromung gebromter Phenole durch Benzol und Aluminiumchlorid gemacht haben. Dabei hat sich ergeben, daß in den gebromten Kresolen die Bromatome bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid viel leichter gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, wie bei den Bromsubstitutionsprodukten des Phenols. Wir haben daher erwarten müssen, daß das Dibromtoluchinon (IX) vielleicht sogar noch leichter als das Bromanil, beziehungsweise Tribromchinon durch Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig entbromt werden dürfte. Unsere Versuche haben jedoch gelehrt, daß bei der reduzierenden Acetylierung des Dibromtoluchinons (IX) sich wohl die Abspaltung von Brom qualitativ nachweisen läßt, aber beim Umkrystallisieren des Produktes wurde ein bei 140° schmelzender Körper erhalten, welcher sich als das Dibromtoluhydrochinondiacetat (X) herausgestellt hat. Es zeigt sich somit, daß der Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül des Hydrochinons durchaus nicht die Entbromung erleichtert.

¹ Journal für praktische Chemie 39, 60.

² » » » 61, 307 u. f.

³ Monatshefte für Chemie 44, 183 u. f. (1923).

⁴ » » » 44, 197 u. f. (1923).

⁵ » » » 45, 251 u. f. (1924).

Bildung des 2, 5-Dibromhydrochinondiacetats (I) aus Bromanil durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid.

10 g rohes Bromanil¹ wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zugabe von 10 g Zinkstaub im Ölbad im schwachen Sieden erhalten. Nach drei Viertelstunden werden einige Kubikzentimeter Eisessig und etwas frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere Viertelstunde gekocht. Man entfernt den überschüssigen Zinkstaub, indem man durch ein Faltenfilter gießt. Das Filtrat gibt beim Verdünnen mit Wasser einen weißen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 165° schmilzt.

Die Analysen ergaben:

I. 4·788 mg Substanz lieferten 6·069 mg CO₂ und 1·066 mg H₂O.

II. 0·5331 g » » nach Baubigny-Chavanne 0·5681 g AgBr.

Gef.: I. 34·50% C, 2·490% H; II. 45·30% Br.

Ber. für C₁₀H₈O₄Br₂: 34·10% C, 2·290% H, 45·40% Br.

Reduzierende Acetylierung des Tribromchinons.

Phenol wird nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann² in Tribromphenolbrom umgewandelt. Die Umlagerung des Tribromphenolbroms zum Tetrabromphenol wird in Übereinstimmung mit den Angaben von R. Benedikt³ sowie den späteren Angaben von M. Kohn und A. Fink⁴ sowie von M. Kohn und S. Sußmann⁵ vorgenommen. Zum Zwecke der Oxydation des Tetrabromphenols zum Tribromchinon verfährt man in der von M. Kohn und S. Sußmann beschriebenen Weise.

10 g Tribromchinon werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und unter Zugabe von 10 g Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig im Ölbad erhitzt. Nach drei Viertelstunden werden einige Kubikzentimeter Eisessig und etwas frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere Viertelstunde gekocht. Der überschüssige Zinkstaub wird entfernt, indem man durch ein Faltenfilter gießt und das Filtrat in Wasser einfließen läßt. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen die weißen Nadeln bei 164°.

2, 5-Diphenoxychinon (IV).

Zu 21 g rohem feingepulvertem Bromanil (1 Mol), suspendiert in 50 cm³ Wasser, wird eine Kaliumphenolatlösung (2 Mole), dargestellt aus 12·5 g Phenol,

¹ Dargestellt aus Hydrochinon nach Ling, Soc. 61, 568.

² Monatshefte für Chemie 46, 577 (1925).

³ Annalen 199, 128 u. f.

⁴ Monatshefte für Chemie 44, 185 (1923).

⁵ » » » 46, 577 und 578 (1925).

- I. 4·222 mg Substanz lieferten 11·480 mg CO₂ und 2·20 mg H₂O.
 II. 5·155 mg » » 14·070 mg CO₂ » 2·77 mg H₂O.
 III. 0·2088 g » » nach Zeisel 0·3003 g AgJ.
 IV. 0·1621 g » » » 0·2313 g AgJ.
 Gef.: I. 74·20% C, 5·83% H; II. 74·43% C, 6·02% H; III. 19·00% OCH₃;
 IV. 18·85% OCH₃.
 Ber. für C₂₀H₁₈O₄: 74·50% C, 5·63% H, 19·26% OCH₃.

2, 5-Diphenoxyhydrochinondiacetat.¹

5 g des reinen Diphenoxychinons werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und wenig Zinkstaub in einem Kolben mit Rückflußkühlung drei Viertelstunden im Ölbad gekocht. Man gießt die Lösung durch ein Filter, um vom überschüssigen Zinkstaub zu trennen, in kaltes Wasser, wobei sich ein weißer Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig werden weiße prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten.

4·305 mg Substanz lieferten 11·065 mg CO₂ und 1·97 mg H₂O.

Gef.: 70·10% C, 5·12% H.

Ber. für C₂₂H₁₈O₆, 69·80% C, 4·79% H.

Tetraacetat des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols (VIII).

10 g des Natriumsalzes der Bromanilsäure werden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 10 g Zinkstaub in einem Kolben unter Rückflußkühlung 2 Stunden im Ölbad in schwachem Sieden erhalten. Nach Zugabe von wenig Eisessig und frischem Zinkstaub wird eine weitere halbe Stunde gekocht. Man entfernt den unangegriffen gebliebenen Zinkstaub, indem man durch ein Filter gießt. Das Filtrat läßt man in Wasser einfließen, wobei eine krystallinische Ausscheidung sich bildet. Man saugt ab und kocht dieses Produkt zum Zwecke der vollständigen Entbromung unter Zugabe von frischem Zinkstaub und Essigsäureanhydrid wieder 2 Stunden im Ölbad. Es wird neuerlich vom Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat im Wasser eingerührt und die nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids ausgefallene Substanz aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält rein weiße blättrige Gebilde vom Schmelzpunkt 226°. Die Analysen ergaben:

I. 4·223 mg Substanz lieferten 8·40 mg CO₂ und 1·80 mg H₂O.

II. 4·962 mg » » 9·80 mg CO₂ » 2·07 mg H₂O.

Gef.: I. 54·25% C, 4·77% H; II. 53·86% C, 4·66% H.

Ber. für C₁₄H₁₄O₈: 54·20% C, 4·55% H.

Entstehung des Dibromtoluhydrochinondiacetats (X) bei der reduzierenden Acetylierung des Dibromtoluchinons (IX).

5 g Dibromtoluchinon werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unter Rückflußkühlung eine halbe Stunde

¹ Das Benzoylderivat, welches aus dem Hydrochinon nach Schotten-Baumann darstellbar ist, schmilzt bei 178° (weiße Nadeln aus Alkohol).

im Ölbad erhitzt. Es wird wenig Eisessig und frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere halbe Stunde erwärmt. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen, um den zurückgebliebenen Zinkstaub zu entfernen. Das Filtrat verrührt man mit Wasser, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 140° .

Die Analysen ergaben:

- I. $3\cdot961\text{ mg}$ Substanz lieferten $5\cdot26\text{ mg}$ CO_2 und $0\cdot98\text{ mg}$ H_2O .
II. $4\cdot186\text{ mg}$ » » $1\cdot835\text{ mg}$ Halogen.

Gef.: I. $36\cdot20\%$ C, $2\cdot76\%$ H; II. $43\cdot80\%$ Halogen.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$: $36\cdot07\%$ C, $2\cdot75\%$ H, $43\cdot60\%$ Halogen.
