

Eine molekulare Umlagerung bei der Darstellung des Tribrom-*o*-Anisidins aus *o*-Nitroanisol

XXIX. Mitteilung über Bromphenole

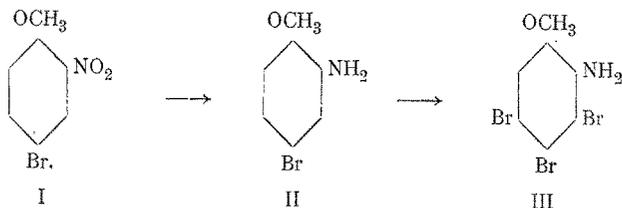
Von

Moritz Kohn und H. Karlin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Das Tribrom-*o*-Anisidin ist, wie in der vorangehenden Abhandlung dargelegt worden ist, das 1-Methoxy-2-Amino-3, 5, 6-Tribrombenzol. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, auch zum isomeren 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) zu gelangen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial für solche Versuche mußte uns das 2-Nitro-4-Bromanisol (I) erscheinen. Letzteres sollte zum 4-Brom-2-aminoanisol (II) reduziert



und das so erhaltene 4-Brom-2-aminoanisol (II) mit zwei Molen Brom zum 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) weiter bromiert werden. Das 2-Nitro-4-bromanisol läßt sich nach den älteren Angaben von Städel¹ aus 4-Brom-2-nitrophenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl darstellen. Später konnte Reverdin² feststellen, daß die gleiche Substanz auch bei der Nitrierung des 4-Bromanisols entsteht. Reverdin³ hat ferner beobachtet, daß die Nitrierung des 4-Bromphenetols nicht normal verläuft, indem als Hauptprodukt statt des zu erwartenden 2-Nitro-4-bromphenetols unter Wanderung des Bromatoms von der Parastellung in die Orthostellung zum Äthoxyl das isomere 2-Brom-4-nitrophenetol entsteht. Durch dieses interes-

¹ Ann. 217, 56.

² Jahresbericht 1896, 1157; Bl. [3], 17, 118; Berl. Ber., 29, 2598 und 32, 161 Anm.

³ Berl. Ber., 32, 160, 1899.

sante Ergebnis angeregt, hat Reverdin auch seine älteren Versuche über die Nitrierung des 4-Bromanisols wiederholt und konnte dabei nachweisen, daß auch in diesem Falle bei der Nitrierung, allerdings nur als Nebenreaktion, eine Bromwanderung von der Para- in die Orthostellung erfolgt. Es geht überhaupt aus den unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Nitrierungsversuchen Reverdins hervor, daß der Nitrierungsprozeß des *p*-Bromanisols keinen glatten Verlauf nimmt. Die Aufgabe, reines 2-Nitro-4-Bromanisol rasch und aus einem billigen Ausgangsmaterial zu bereiten, findet in präparativer Hinsicht eine einfache Lösung durch die Umkehrung des Weges, den Reverdin empfohlen hat, indem man nicht, wie Reverdin, das teure *p*-Bromanisol nitriert, sondern das wesentlich billigere *o*-Nitroanisol der Bromierung unterwirft. Denn das *o*-Nitroanisol nimmt beim Übergießen mit Brom, wie wir feststellen konnten, nur ein Atom Brom glatt auf; das entstehende Brom-2-nitroanisol kann auf Grund seiner Bildung entweder 6-Brom-2-nitroanisol oder das 4-Brom-2-nitroanisol sein. Unser Bromierungsprodukt des *o*-Nitroanisols schmilzt bei 86° und das durch Entmethylierung gewonnene Phenol schmilzt bei 92°, während das isomere 6-Brom-2-nitroanisol den Fp. 67° und das dazugehörige Phenol den Fp. 67 bis 68°¹ haben müßte. Städel² gibt den Fp. des 4-Brom-2-nitroanisols mit 88°, Körner³ mit 87° und Reverdin⁴ mit 85° an. Das entsprechende 4-Brom-2-nitrophenol hat nach Körner⁵ und Brunck⁶ den Fp. 88°, nach Dahmer⁷ 89 bis 90°. Es kann demnach als sichergestellt gelten, daß das Bromierungsprodukt des 2-Nitroanisols das 1-Methoxy-2-nitro-4-Brombenzol ist. Letzteres läßt sich, wie übrigens schon Städel⁸ vor längerer Zeit beschrieben hat, mit Zinn und Salzsäure bequem zum 4-Brom-2-aminoanisol (II) reduzieren. Die Bromierung des letzteren hätte uns das 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) ergeben müssen. Das Bromierungsprodukt ist, wie die Analysen lehren, tatsächlich ein Tribromaminoanisol. Es ist uns jedoch gleich auffällig erschienen, daß das so gewonnene Tribromaminoanisol den gleichen Schmelzpunkt aufwies, wie das von uns erhaltene Produkt der weiteren Bromierung des 3, 5-Dibrom-2-aminoanisols von Fuchs und daß auch die Mischschmelzpunkte beider Präparate keine Depression gaben. Aber nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre gemacht

¹ Meldola und Streatfield, Soc., 73 685 und 686.

² Ann. 217, 56.

³ Bull. Acad. Roy. Belgique (2), 24, 176.

⁴ Jahresbericht 1896, 1157; Bl. (3), 17, 118; Berl. Ber. 29, 2598 und 32, 161 Anm.

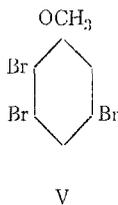
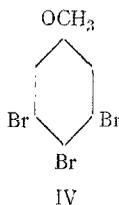
⁵ Bull. Acad. Roy. Belgique (2), 24, 176.

⁶ Zeitschrift für Chemie, 1867, 203 und Jahresbericht 1867, 618.

⁷ Ann. 333, 353.

⁸ Ann. 217, 59.

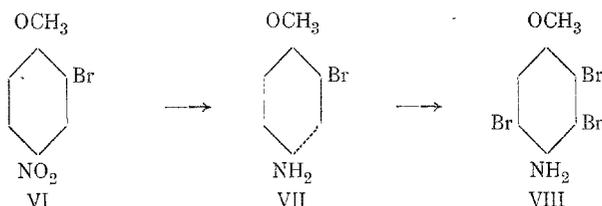
worden sind, daß isomere Halögenverbindungen bisweilen die gleichen Schmelzpunkte aufweisen und daß auch die Mischschmelzpunkte solcher Verbindungen keine Depressionen liefern, haben wir eine Verschiedenheit der beiden Tribromaminoanisele noch annehmen können. Wir haben unser präsumptives 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol in alkoholischer Lösung der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen und sind beim darauffolgendem Verkohlen zu einem Tribromanisol



gelangt, welches wiederum den gleichen Siedepunkt und den gleichen Schmelzpunkt aufwies, wie das von uns auf dem Wege der Diazotierung des 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisele erhaltene 3, 5, 6-Tribromanisol (V). Wir haben das auf dem zweiten vom 2-Nitroanisol ausgehenden Wege dargestellte Tribromanisol entmethyliert und haben auch hier das 3, 5, 6-Tribromphenol von Bamberger und Kraus¹ erhalten. Es kann mithin als sicher gelten, daß das Bromierungsprodukt des 4-Brom-2-aminoanisele nicht das zu erwartende 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III), sondern das 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol ist. Es verdankt seine Entstehung einer molekularen Umlagerung, die in der Wanderung des *p*-ständigen Bromatoms in die *o*-Stellung besteht. Wir können kaum annehmen, daß die Umlagerung bei der Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege der Diazotierung erfolgt ist. Denn die Diazotierung ist bekanntlich immer bei der Lösung von Strukturfragen von den Chemikern als besonders zuverlässig betrachtet worden. Deshalb erscheint es wohl nur möglich, daß die molekulare Umlagerung sich bei der Bromierung in der Eisessiglösung vollzogen hat. Die hier beschriebene Tatsache bietet wiederum ein lehrreiches Beispiel, daß Entscheidungen in Strukturfragen, bei denen bloß der Weg der Darstellung als beweisend betrachtet wird, besondere Vorsicht erheischen. Daß bei den Nitrierungsversuchen Reverdins eine Bromwanderung zustande gekommen ist, ist bereits auf S. 1 und 2 dargelegt worden. In unserem Falle, bei Umlagerung des 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisele zum 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol, liegt, soweit uns bekannt, der im Schrifttum bisher noch nicht erwähnte Fall der Bromwanderung bei der Bromierung selbst vor.

¹ Berl. Ber. 39, 4251.

Mit Rücksicht auf die bei der Bromierung des 2-Nitroanisols gemachten Beobachtungen haben wir auch die Bromierung des 4-Nitroanisols vorgenommen. Auch hier wird, ebenso wie bei der Bromierung des 2-Nitroanisols, in glatter Reaktion ein Bromatom aufgenommen. Das Bromierungsprodukt ist in vorliegendem Falle das 4-Nitro-2-bromanisol (VI). Es schmilzt bei 107° , das Entmethylierungsprodukt des Anisols schmilzt bei 106 bis 107° . Städel¹ gibt den Fp. des 2-Brom-4-nitroanisols (VI) mit 106° an,



das entsprechende 2-Brom-4-nitrophenol schmilzt nach Angaben von Meldola und Streatfield² bei 112° . Das nach der erwähnten Methode rasch und in beliebigen Mengen darstellbare 2-Brom-4-nitroanisole vom Fp. 107° liefert bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Bromanisidin (2-Brom-4-aminoanisole) (VII), dessen weitere Bromierung zum 2,3,5-Tribrom-4-aminoanisole (VIII) hätte führen müssen. In der Tat hat sich das 2-Brom-4-aminoanisole weiter bromieren lassen. Leider verläuft die Bromierung hier unter starker Farbstoffbildung, so daß vorläufig von einer weiteren Verfolgung Abstand genommen wurde.

Darstellung des 4-Brom-2-nitroanisols (I) aus 2-Nitroanisole durch Übergießen mit Brom.

10 g *o*-Nitroanisole (Schuchardt) (1 Mol) werden in einer trockenen Porzellanschale mit der berechneten Menge Brom ($1\frac{1}{2}$ Mole Brom) übergossen. Die Reaktion setzt stürmisch unter Aufsieden ein. Man läßt das überschüssige Brom abdunsten, wobei ein fester gelber Körper zurückbleibt. Man verreibt ihn gut mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 86°

I. 4·500 mg Substanz lieferten $0\cdot235\text{ cm}^3$ N bei 21° und 739 mm;

II. $0\cdot2876\text{ g}$ » » nach Zeisel $0\cdot2813\text{ g}$ AgJ.

Gef.: I $5\cdot89\%$ N; II $13\cdot50\%$ OCH₃.

Ber. für C₇H₆O₃NBr: $6\cdot03\%$ N, $13\cdot37\%$ OCH₃.

Durch die weitere Nitrierung des 4-Brom-2-nitroanisols mit einem Gemisch von 12 cm^3 rauchender Salpetersäure und 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure auf 3 g Substanz erhält man einen

¹ Annalen 217, 66.

² Soc. 73, 685.

Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 85 bis 85.5° schmilzt. Meldola und Streatfield¹ geben für das 1-Methoxy-2, 6-dinitro-4-brombenzol den Fp. 81 bis 82° an.

Reduktion des 4-Brom-2-nitroanisols zum 4-Brom-2-amino-anisol (II).

25 g trockenen umkrystallisierten 4-Brom-2-nitroanisols, gemischt mit 45 g feingeschnittenen Zinns, werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Weithalskolben mit 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure übergossen und kräftig geschüttelt, wobei die Reaktion unter Erwärmung einsetzt. Es scheidet sich das weiße Zinndoppelsalz des Bromanisidins aus. Wenn die Reaktion heftiger wird, muß abgekühlt werden, um ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes zu vermeiden. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion erwärmt man eine Stunde lang auf einem siedenden Wasserbade, nachdem man vorher noch 75 bis 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure zugegeben hat. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe des Kolbeninhaltes in heißem Wasser sich klar auflöst. Dann wird mit 200 cm^3 Wasser verdünnt (wenn möglich durch Abgießen das unangegriffene Zinn entfernt). Um das Bromanisidin in Freiheit zu setzen, gibt man unter Kühlung überschüssiges Ätzkali in Form einer 50prozentigen Lösung zu. Man äthert aus und gewinnt durch Verjagen des Äthers das 4-Brom-2-aminoanisol als weiße krystallinische Masse.

Bromierung des 4-Brom-2-aminoanisols zum 1-Methoxy-2-amino-3, 5, 6-Tribrombenzol.

Man löst 25 g 4-Brom-2-aminoanisols (1 Mol) in 75 cm^3 Eisessig und gibt dazu unter Kühlung die berechnete Menge Brom (2 Mole). Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein weißer Körper aus, den man unter Ausschluß von Wasser absaugt und mit wenig Eisessig nachwäscht. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 99.5° .

- I. 5.028 mg Substanz lieferten 4.225 mg CO_2 und 0.77 mg H_2O ;
 II. 4.824 mg " " 0.176 cm^3 N bei 22° und 723 mm ;
 III. 4.283 mg " " 2.850 mg Br.

Gef.: I. 22.92% C, 1.71% H; II. 4.01% N; III. 66.54% Br.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{ONBr}_3$: 23.34% C, 1.68% H, 3.89% N, 66.63% Br.

Wie im theoretischen Teil bereits dargelegt worden ist, liefert die Eliminierung der Aminogruppe über die Diazotierung des ausgehend vom 2-Nitroanisol gewonnenen Tribromanisidins ein Tribromanisol, welches sich identisch erweist mit dem 3, 5, 6-Tribromanisol. Denn durch Entmethylierung bekommt man auch hier das 3, 5, 6-Tribromphenol von Bamberger und Kraus² vom Fp. 94° .

¹ Soc. Z3, 688.

² A. a. O.

5 g des rohen, ausgehend vom *o*-Nitroanisol gewonnenen 3, 5, 6-Tribromanisols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20prozentiger Kalilauge übergossen und solange geschüttelt, bis das sich zuerst als Öl ausscheidende Benzoylderivat fest wird und der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt ab, verreibt mit warmer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Verästelte Nadeln vom Fp. 130 bis $130\frac{1}{2}^{\circ}$.

- I. 5·170 mg Substanz lieferten 6·770 mg CO₂ und 0·78 mg H₂O;
 II. 3·862 mg » » 2·134 mg Br.
 III. 0·1740 g » » nach Baubigny und Chavanne 0·2258 g AgBr.
 Gef.: I. 35·71₀ C, 1·68₀ H; II. 55·25₀ Br; III. 55·22₀ Br.
 Ber. für C₁₃H₇O₂Br₃: 35·87₀ C, 1·62₀ H, 55·14₀ Br.

Darstellung des 2-Brom-4-Nitroanisols (VI) aus 4-Nitroanisol durch Übergießen mit Brom.

Man übergießt das feingepulverte 4-Nitroanisol (1 Mol) in einer Porzellanschale mit überschüssigem Brom ($1\frac{1}{2}$ Mole). Es setzt eine heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das überschüssige Brom abdunsten, wobei ein fester Körper zurückbleibt, den man mit Wasser verreibt, absaugt, mit Wasser nachwäscht und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Die gut getrocknete weiße Substanz schmilzt bei 107° .

- I. 4·288 mg Substanz lieferten 0·209 cm³ N bei 18° und 738 mm;
 II. 0·1508 g » » nach Zeisel 0·1561 g AgJ.
 Gef.: I. 5·55₀ N; II. 13·68₀ OCH₃.
 Ber. für C₇H₆O₃NBr: 6·03₀ N, 13·37₀ OCH₃.