

Darstellung des 2, 6-Dibrom-*m*-Xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol

(XXXII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

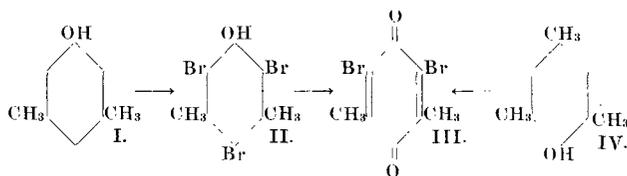
Moritz Kohn und M. K. Feldmann

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

Die Möglichkeit, mit dem symmetrischen Xylenol (5-Oxy-1, 3-Dimethylbenzol) (I) in größerem Stile zu arbeiten, ist dadurch gegeben, daß sowohl F. R a s c h i g in Ludwigshafen als auch die Rüttgerswerke in der Fabrik in Erkner jenes Präparat jetzt rein darstellen und in den Handel bringen. Wir haben für unsere Versuche symmetrisches Xylenol der erwähnten Herkunft verwendet. Über die Bromierung des Xylenols liegen ältere Angaben von N ö l t i n g und F o r e l¹ vor, welche das Tribromxylenol (2, 4, 6-Tribrom-5-oxy-1, 3-dimethylbenzol) (II) durch Bromierung des Xylenols in wäßriger Lösung dargestellt haben.

Später hat A n s e l m i n o² das Tribromxylenol durch Bromierung in Eisessiglösung bereitet.



Das Tribromxylenol gibt bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat einen kristallisierten Methyläther, der unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierbar ist. B l a n k s m a³ hat den gleichen Methyläther durch Bromierung des Xylenolmethyläthers in Eisessig gewonnen. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure geht das Tribromxylenol (II) völlig in Lösung. Man erhält beim Eingießen in Wasser und darauffolgendem Umkristallisieren einen gelben, völlig stickstofffreien Körper, dessen Analysen scharf auf ein Dibromxylochinon stimmen. Auf Grund seiner Bildungsweisen kann dieses Dibromxylochinon nur das 2, 6-Dibrom-3, 5-dimethyl-1, 4-benzoquinon (III) sein.

Das gleiche Dibromxylochinon hat vor vielen Jahren J a c o b s e n⁴ bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf das 2, 4, 6-Trimethylphenol (Mesityl) (IV) erhalten. Die

¹ Berl. Ber. 18, 2679.² Berl. Ber. 35, 147.³ Rec. trav. chim. 27, 328.⁴ Annalen 193, 271.

Bildung des Dibromxylochinons erklärt sich hier durch die Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Methyls unter gleichzeitiger Oxydation zum Chinon. Da das 2, 4, 6-Trimethylphenol ein teurer und schwer zugänglicher Körper ist, konnte das Dibromxylochinon bisher nicht näher untersucht werden. Durch unsere Methode der Oxydation des symmetrischen Tribromxylenols mittels rauchender Salpetersäure können nunmehr beliebige Mengen des Dibromxylochinons rasch und in völlig reiner Form gewonnen werden. Wir sind dadurch in die Lage versetzt worden, das Chinon zum Hydrochinon, dem 1, 3-Dimethyl-4, 6-dibrom-2, 5-dioxybenzol zu reduzieren und das Hydrochinon durch sein Benzoylderivat vom F. P. 253° und den unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierenden Methyläther vom Siedepunkt 309—311° und F. P. 115—116° zu charakterisieren.

Tribromxylenolmethyläther (1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-tribrom-5-methoxybenzol).

Das symmetrische Xylenol haben wir von der Fabrik F. Raschig in Ludwigshafen wie auch von den Rüttgerswerken in Erkner bezogen. Das Tribromxylenol wurde dargestellt, indem zunächst 24 g symmetrisches Xylenol in einem Weithalskolben gebracht und in 100 cm³ Eisessig gelöst wurden. Aus einem Tropftrichter werden 32 cm³ Brom (3 Mole), gelöst in 60 cm³ Eisessig, langsam unter fortwährendem Umrühren und Kühlen einfließen gelassen. Es tritt Erwärmung ein, die man durch Kühlen mäßigt. Beim Erkalten kristallisiert vorerst ein Teil des Tribromxylenols aus. Man gießt in viel Wasser, saugt ab und wäscht gut mit Wasser nach. Das abgeseugte rohe Tribromxylenol wird mit Dimethylsulfat und Kali versetzt und unter Rückfluß zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das alkalische Gemisch versetzt man mit viel Wasser und saugt ab. Den festen Körper verreibt man mit Wasser und wenig Kali und erwärmt neuerlich auf dem siedenden Wasserbade, um eventuell unverändertes Tribromxylenol zu extrahieren. Man versetzt wieder mit Wasser und saugt ab. Der feste Körper wird nachher im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht alles von 319—322° über und erstarrt in der Vorlage. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz hat den F. P. 116°.

Die Analysen ergaben:

I. 5.452 mg	Substanz	lieferten	5.810 mg	CO ₂	u.	1.30 mg	H ₂ O.
II. 3.000 mg	"	"	1.916 mg	Halogen.			
III. 0.35 g	"	"	0.2211 g	AgJ.			

Gef.: I. 29.06 % C, 2.66 % H; II. 63.87 % Halogen; III. 8.26 % OCH₃.

Ber. für C₉H₆OBr₃: 28.97 % C, 2.43 % H, 64.31 % Halogen, 8.32 % OCH₃.

Blanskma⁵ gibt den F. P. 111° an.

⁵ A. a. O.

Darstellung des Dibromxylochinons (III) durch
Oxydation des Tribromxylenols (II) mit
rauchender HNO_3 .

5 g Tribromxylenol werden in 10 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen und dann ganz gelinde erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen. Wenn alles gelöst ist, kühlt man ab und gießt die Flüssigkeit auf Eis. Es scheidet sich ein fester, gelber Körper aus, den man absaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man bekommt gelbe Blättchen vom F. P. 176°.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.126 mg Substanz lieferten 6.150 mg CO_2 u. 1.00 mg H_2O .
II. 3.220 mg „ „ 1.742 mg Halogen.

Gef.: I. 32.72% C, 1.95% H; II. 54.10% Br.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$: 32.68% C, 2.05% H, 54.40% Br.

Über die Kristallform teilt Dr. Hlawatsch folgendes mit:

Aus Alkohol durch langsames Abkühlen erhält man nur Kristallstöcke aus dünnen Tafeln, durch langsames Verdunsten der abgegossenen Mutterlauge bei der Endtemperatur (zirka 8°) bildeten sich kleine, dicktafelförmige Kristalle der Kombination (001) (110). Eine Berechnung des vollständigen Axenverhältnisses war daher nicht möglich⁶. Die dickeren Tafeln sind hellgelb (schwefelgelb bis orange gelb), Plechroismus war keiner wahrzunehmen. Doppelbrechung mäßig stark. Auf der Tafelfläche (001) steht die optische Normale senkrecht, die Richtung α (Schwingungsrichtung des rascheren Strahles) ist spitze Bissektrix und halbiert den spitzen Prismenwinkel. Derselbe beträgt im Mittel aus zwölf Beobachtungen $68^\circ 04\frac{1}{4}'$, danach ist $\alpha = 1.4804$. Im Aussehen erinnern die Krystalle stark an Bromanil, das aber nach Arzruni (Groth, Chem. Krist. IV, 144) und Hlawatsch (Monatsh. f. Chem. 45, 580, 1924) monoklin ist, während die vorliegende Substanz wohl innerhalb der Fehlergrenzen als rhombisch angesprochen werden kann. Darin stimmt sie mit 2, 6-Dibromchinon überein, mit dem die Kristalle aber sonst nicht einfach vergleichbar sind. Auffallend ist auch hier die höhere Symmetrie der Kristalle des mindersymmetrischen Moleküls.

Eine Ähnlichkeit mit Bromanil ist aber entschieden vorhanden, die man als morphotrop bezeichnen könnte, α bei Bromanil nach Arzruni 1.3904 ($110 : \bar{1}10 = 70^\circ 14\frac{1}{2}$). Die optische Orientierung ist anscheinend dieselbe (siehe obige Angabe von Hlawatsch).

Die Substanz ist übrigens bei Luftzutritt nicht beständig, es bilden sich kleine, unregelmäßig begrenzte, doppelbrechende Körner von tief orange gelber bis brauner Farbe bei gleichzeitigem Ausbläuen der ursprünglichen Substanz.

⁶ An vereinzelt Blättchen des Originalpräparates fanden sich Abstumpfungen am spitzen Ende, die etwa (101) entsprachen.

Dibromxylohydrochinon, 1, 3-Dimethyl-4,
6-dibrom-2, 5-dioxybenzol.

Das Chinon wird in einen Kolben gebracht, in wenig Alkohol gelöst und nachher mit einer starken, wäßrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt. Das Gemisch wird so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis es nahezu farblos geworden ist. Man gießt nachher durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer, voluminöser Körper aus, den man absaugt und scharf im Exsikkator trocknet. Man kristallisiert aus Benzol unter Zusatz einer Spur Alkohol um. Man bekommt weiße Prismen, die gegen 180° verkohlen.

Die Analyse ergab:

- I. 5.454 mg Substanz lieferten 6.540 mg CO₂ u. 1.49 mg H₂O.
 II. 3.404 mg „ „ 1.82 mg Br.
 Gef.: I. 32.70% C, 3.05% H; II. 53.47% Br.
 Ber. für C₈H₈O₂Br₂: 32.40% C, 2.78% H, 54% Br.

Das Hydrochinon wird in eine Stöpselflasche gebracht, mit Benzoylchlorid und 5%-Kali versetzt. Das Gemisch wird fest geschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich ein fester Körper aus, den man absaugt und trocknet. Die trockene Substanz wird aus konzentriertem Alkohol unter Zusatz einer Spur Benzol unkristallisiert. Man bekommt weiße Nadeln vom F. P. 253°.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.056 mg Substanz lieferten 9.675 mg CO₂ u. 1.61 mg H₂O.
 II. 2.781 mg „ „ 0.880 mg Halogen.
 Gef.: I. 52.19% C, 3.56% H; II. 31.70% Br.
 Ber. für C₂₂H₁₆O₄Br₂: 52.39% C, 3.20% H, 31.72% Br.

Das Hydrochinon wird in einer Stöpselflasche mit Kali und Dimethylsulfat übergossen und gut geschüttelt. Man muß die Flasche schnell schließen, da die alkalische Hydrochinonlösung unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft sich unter Verfärbung schnell oxydiert. Es scheidet sich bald ein brauner Körper aus. Das Gemisch wird dann in einen Kolben gebracht und auf einem siedenden Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Man prüft nachher, ob das Gemisch genügend alkalisch ist. Ist es nicht der Fall, so gibt man noch Kali zu und erhitzt weiter. Dann versetzt man mit viel Wasser, saugt ab, trocknet im Exsikkator über Schwefelsäure und destilliert. Siedepunkt 309 bis 311° bei 741 mm.

- I. 5.029 mg Substanz lieferten 6.850 mg CO₂ u. 1.79 mg H₂O.
 II. 3.059 mg „ „ 1.503 mg Halogen.
 Gef.: 37.1% C, 3.9% H, 49.1% Br.
 Ber. für C₁₀H₁₂O₂Br₂: 37.00% C, 3.7% H, 49.38% Br.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol werden weiße Kristalle vom F. P. 116° erhalten.