

Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig

(XXXIV. Mitteilung über Bromphenole)

Von

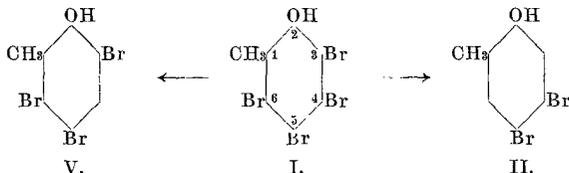
Moritz Kohn und Arpad Aron

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Im folgenden werden wir über die Untersuchung der Entbromung von Bromderivaten von Kresolen durch Zinkstaub und Eisessig berichten.

Nach den in den vorangehenden Abhandlungen dargelegten, bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die Halogenphenole, insbesondere auf das Pentabromphenol erzielten Ergebnissen stand zu erwarten, daß bei der Übertragung des gleichen Entbromungsverfahrens auf das Tetrabromorthokresol (I) jedenfalls das zum Hydroxyl paraständige Bromatom 5 nicht austreten, vielmehr durch Austausch der in der 3- und 6-Stellung befindlichen Bromatome, also zweier zueinander paraständigen Bromatome, gegen Wasserstoff ein Dibromorthokresol, das 1-Methyl-2-oxy-4,5-dibrombenzol (II),



entstehen werde.

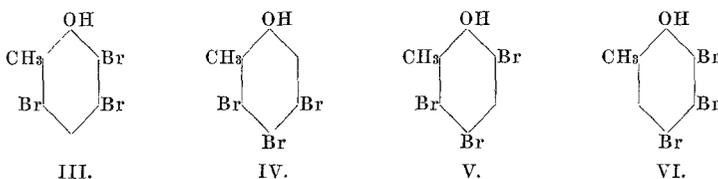
Beim Pentabromphenol genügt bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig, wie M. Kohn und J. Pfeifer¹ seinerzeit gefunden haben, schon eine Kochdauer von zehn Minuten, um den Austritt der beiden Bromatome in den Stellungen 2 und 5 (oder in 3 und 6) zu bewirken. Unsere Versuche haben jedoch gelehrt, daß unter den gleichen Bedingungen aus dem Tetrabrom-*o*-kresol ein Bromatom austritt und ein Tribrom-*o*-kresol entsteht.

Zum Zwecke der Abscheidung des reinen Tribrom-*o*-kresols mußte allerdings erst eine präparativ brauchbare Methode auf Grund einer längeren Versuchsreihe ausgearbeitet werden. Schließlich hat sich der folgende Weg bewährt:

¹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 211 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 211 u. f.

Wir haben das rohe Entbromungsprodukt in seinen Methyläther durch Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat übergeführt. Der rohe Methyläther wurde der Destillation unterworfen; die beim Erkalten kristallinisch erstarrte Fraktion vom Siedepunkt 305—316° wurde aus Alkohol umkristallisiert und sodann neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308—311° über und erstarrt vollständig kristallinisch (F. P. 71°). Diesen reinen Methyläther haben wir durch Kochen mit Bromwasserstoff und Eisessig entmethyliert. Das umkristallisierte Entmethylierungsprodukt (F. P. 91°) lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Tribrom-*o*-kresol stimmen.

Die Theorie läßt die Existenz von vier isomeren Tribrom-*o*-kresolen:



des 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrombenzols (III),

des 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzols (IV) (F. P. 106°),

des 1-Methyl-2-oxy-3, 5, 6-tribrombenzols (V) (F. P. 91°) und

des 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 5-tribrombenzols (VI) (F. P. 89°)

voraussehen.

Von diesen vier isomeren Tribrom-*o*-kresolen ist nur das 1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrombenzol (III) bis jetzt unbekannt. Das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzol (IV) ist von M. K o h n und G. S o l t é s z ² im hiesigen Laboratorium, ausgehend vom Tetrabrom-*o*-kresol, seinerzeit dargestellt und beschrieben worden.

Th. Z i n c k e und M. H e d e n s t r ö m ³ haben gezeigt, daß durch Bromierung des 3,5-Dibrom-*o*-kresols mit einem Mol Brom bei Gegenwart von Eisen in Tetrachlorkohlenstoff- oder Chloroformlösung das 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 4, 5-tribrombenzol (VI)] entsteht. Das Produkt entsteht aber auf diesem Wege nicht rein. Das aus Petroläther umkristallisierte 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol schmilzt nach den Angaben von Z i n c k e und H e d e n s t r ö m bei 79°. Rein kann hingegen das 3, 4, 5-Tribrom-*o*-kresol (VI) nach den Angaben von Th. Z i n c k e und N. J a n n e y ⁴ durch Bromierung des 4-Brom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-4-brombenzols) mit zwei Molen Brom erhalten werden. Z i n c k e und J a n n e y geben den Schmelz-

² Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 250, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 250.

³ Liebigs Ann. 350, 1907, S. 275.

⁴ Liebigs Ann. 398, 1913, S. 355.

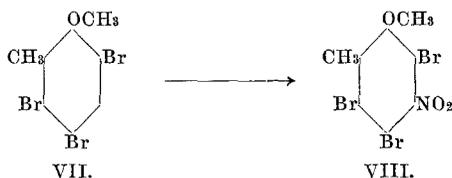
punkt 89° an. Das zugehörige Azetylderivat schmilzt bei 106 bis 107°.

Th. Zincke und N. Janney⁵ haben ferner durch Bromierung des 6-Brom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-6-brombenzols) mit zwei Molen Brom das 3,5,6-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3,5,6-tribrombenzol (V)] dargestellt. Das aus Petroläther umkristallisierte 3,5,6-Tribrom-*o*-kresol (V) schmilzt bei 91°. Sein Azetylderivat schmilzt bei 76–77°.

Unser durch Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig gewinnbares und über den Methyläther gereinigtes Tribrom-*o*-kresol schmilzt bei 91°. Das zugehörige Azetylderivat schmilzt bei 77–78°.

Es ist demnach mit dem von Zincke und Janney entdeckten 3,5,6-Tribrom-*o*-kresol (V) identisch.

Der reine Tribrom-*o*-kresolmethyläther vom F.P. 71°, das 1-Methyl-2-methoxy-3,5,6-tribrombenzol (VII), wird, wie wir gefunden haben, durch rauchende Salpetersäure nitriert. Die Ausbeute an Nitrokörper, dem 1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3,5,6-tribrombenzol (VIII), ist allerdings nicht gerade besonders günstig. Das rohe Nitrierungsprodukt kann man, nachdem es durch Behandlung mit Lauge von alkalilöslichen Verunreinigungen befreit worden ist, durch Umkristallisieren aus Alkohol in analysenreiner Form gewinnen.

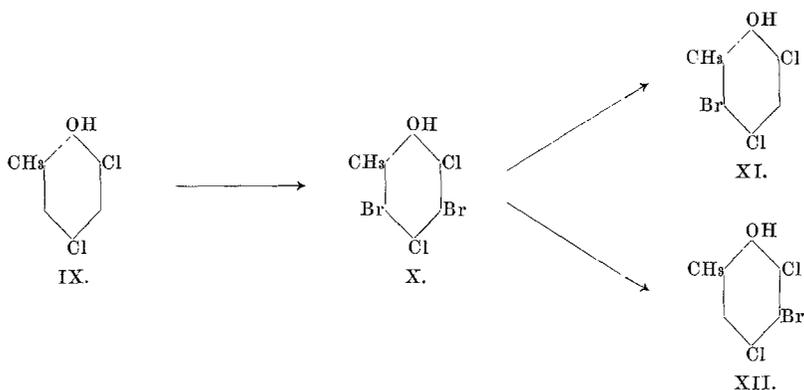


Wir haben in der gleichen Weise wie das Tetrabrom-*o*-kresol auch das Dichlordibrom-*o*-kresol entbromt. Wir haben das für diesen Zweck erforderliche Ausgangsmaterial auf folgendem Wege bereitet:

Das käufliche Orthokresol wurde durch Chlorierung mit 2 Molen Chlorgas in Eisessiglösung in das 3,5-Dichlor-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlorbenzol (IX)] übergeführt. Nach der Chlorierung wurde in kaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene feste Dichlor-*o*-kresol wird dann abgesaugt, das anhaftende Wasser durch Umschmelzen entfernt und das nachher getrocknete Dichlor-*o*-kresol destilliert. Die von 220–225° bei gewöhnlichem Druck übergangene Fraktion des Destillates wurde durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisenpulver in Dichlordibromorthokresol (X) verwandelt. Das aus Eisessig umkristallisierte Dichlordibrom-*o*-kresol (X) schmilzt bei 199°.

⁵ Liebigs Ann. 398, 1913, S. 355.

Das gleiche Dichlordibrom-*o*-kresol (X) haben M. Kohn und F. Rabinowitsch vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege dargestellt und in der XXVII. Mitteilung über Bromphenole⁶ beschrieben. M. Kohn und F. Rabinowitsch geben den F. P. 196—197° an. — M. Kohn und F. Rabinowitsch haben seinerzeit ihr Dichlordibrom-*o*-kresol mit Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther vom F. P. 115—116° umgewandelt. Der aus unserem Präparat gewonnene Methyläther zeigt den F. P. 116° und destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 331—335°.



Wie wir gefunden haben, wird auch das Dichlordibrom-*o*-kresol beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig leicht angegriffen, indem ein Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Wir haben zum Zwecke der Gewinnung des reinen Entbromungsproduktes das rohe Reaktionsprodukt durch Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Der Methyläther (F. P. 59°) destilliert unzersetzt bei 283—286°. Der reine Methyläther wird dann durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethyliert. Das aus Ligroin umkristallisierte Entmethylierungsprodukt (F. P. 68°) lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Dichlormonobrom-*o*-kresol stimmen.

Durch Austritt eines Bromatoms aus dem Dichlordibrom-*o*-kresol kann entweder das 1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlor-6-brombenzol (XI) oder das 1-Methyl-2-oxy-3, 5-dichlor-4-brombenzol (XII) entstehen.

Da bei der Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols sich einwandfrei ergeben hat, daß das zur Methylgruppe paraständige Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, haben wir keinen Anlaß, zu bezweifeln, daß auch die Entbromung des 3, 5-Dichlor-4, 6-dibrom-*o*-kresols (X) sich ebenso abgespielt hat, indem auch hier das zur Methylgruppe paraständige Brom-

⁶ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 366 u. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 366 u. 367.

Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat erhalten und als bei 262—266° unter Atmosphärendruck destillierende Flüssigkeit beschrieben. Das 1-Methyl-4-oxy-2,6-dibrombenzol (XVII) haben M. Kohn und J. Wiesen⁹ durch Entbromung des Tetrabromparakresols durch Benzol- und Aluminiumchlorid dargestellt. Den zugehörigen Methyläther (das 1-Methyl-4-methoxy-2,6-dibrombenzol) haben M. Kohn und S. Reichmann in hiesigem Laboratorium durch Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat erhalten und als eine bei 264—270° siedende Flüssigkeit¹⁰ beschrieben.

Das von uns erhaltene Dibrom-*p*-kresol ist schon im Hinblick auf seinen Schmelzpunkt (60°) und den Schmelz- (78°) und Siedepunkt (274—277°) seines Methyläthers bestimmt verschieden von XVI und XVII. Es kann nur daher eines der beiden bisher noch unbekanntes Dibromparakresole [das 1-Methyl-4-oxy-2,3-dibrombenzol (XVIII) oder das 1-Methyl-4-oxy-2,5- (oder 3,6-) dibrombenzol (XIX)] sein.

Zieht man jedoch in Erwägung, daß aus dem Pentabromphenol bei der Entbromung mit Zinkstaub und Eisessig zwei zueinander paraständige Bromatome austreten, indem das 2,4,5-Tribromphenol (3,4,6-Tribromphenol) entsteht¹¹, so wird man bei dem dem Pentabromphenol analog konstituierten Tetrabromparakresol (XIV) kaum einen anderen Reaktionsverlauf erwarten dürfen und auch hier annehmen müssen, daß unser neues Dibrom-*p*-kresol durch Austritt zweier zueinander paraständiger Bromatome aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) hervorgegangen ist, demnach das 1-Methyl-4-oxy-2,5- (oder 3,6-) dibrombenzol (XIX) sein muß. Das Tribrom-*p*-kresol (XIII) entspricht wieder hinsichtlich seiner Struktur dem 2,3,4,6-Tetrabromphenol, welches nach den Beobachtungen von M. Kohn und J. Pfeifer¹² bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig ein zur Hydroxylgruppe orthoständiges Bromatom, u. zw. das in der 2-Stellung befindliche Bromatom gegen Wasserstoff austauscht, indem das gleiche Entbromungsprodukt wie aus dem Pentabromphenol gebildet wird.

Da, wie schon im vorangehenden hervorgehoben wurde, aus Zinckes Tribrom-*p*-kresol (XIII) das gleiche Entbromungsprodukt wie aus dem Tetrabrom-*p*-kresol (XIV) erhalten wird, wird man bei der Entbromung des Tribrom-*p*-kresols (XIII) mit Zinkstaub und Eisessig den Austritt des in der 3-Stellung befindlichen Bromatoms erwarten müssen. Durch Einwirkung von Salpetersäure in einer Eisessiglösung geht das neue Dibrom-*p*-kresol (XIX) in ein Nitroprodukt, das 1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrom-3-nitrobenzol (XX), über.

⁹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 251.

¹⁰ In einer demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit.

¹¹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 212.

¹² Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 212.

Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols (I) zum 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3, 5, 6-tribrombenzol (V)] durch Zinkstaub und Eisessig.

Für die Entbromung bringt man in einen geräumigen Kolben 180 g rohes, gut gepulvertes Tetrabrom-*o*-kresol, man fügt 800 cm³ Eisessig und 180 g Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit einem Rückflußkühler.

Man erwärmt vorsichtig auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Schütteln. Es tritt eine sehr energische Reaktion ein. Man verwendet einen großen Kolben. Die Wand des Kolbens kann, wenn nötig, mit einem nassen Tuch gekühlt werden, worauf die Reaktion sofort gemildert wird. Jetzt wird bei beständigem Schütteln neun Minuten gekocht, vom Beginn des Aufschäumens an gerechnet.

Nach Ablauf dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser gegossen, etwa eine Stunde stehen gelassen, nachher das feste Produkt abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Das Rohprodukt wird mit überschüssiger Lauge und Dimethylsulfat auf dem siedenden Wasserbade im Weithalskolben unter Rückfluß zwei Stunden erhitzt. Nach vollendeter Methylierung läßt man erkalten. Der ölige Methyläther wird mit Äther gesammelt. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 305—316° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Nach dem Umkristallisieren der Hauptfraktion aus Alkohol wird der feste Anteil abgesaugt und neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308 bis 311° über¹³.

Der so gereinigte Methyläther wird in 100 cm³ Eisessig gelöst, 300 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure (66%) zugefügt und unter Rückflußkühlung im Einschlißkolben fünf Stunden lang im lebhaften Sieden erhalten. Inzwischen wird noch Bromwasserstoffsäure und Eisessig jede halbe Stunde zugesetzt. Nach fünfständigem Kochen wird in kaltes Wasser gegossen. Das im Laufe einiger Zeit kristallinisch erstarrte Tribrom-*o*-kresol wird abgesaugt und in warmer verdünnter Lauge gelöst. Man filtriert von den ungelösten Anteilen ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei das weiße, reine Tribrom-*o*-kresol ausfällt. Man saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum. Die trockene Substanz wird aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther umkristallisiert. Man erhält dabei Kristallkörner, die bei mikroskopischer Betrachtung als aus flachen Nadeln zusammengesetzte Rosetten erscheinen. F. P. 91°.

¹³ Analysen des Methyläthers sind im Folgenden mitgeteilt.

- I. 2·087 mg Substanz lieferten 1·862 mg CO₂ und 3·33 mg H₂O
 II. 3·891 mg „ „ 2·698 mg Brom.
 Gef.: I. C 24·36, H 1·79; II. Br. 69·64%.
 Ber. für C₇H₅O Br₃: C 24·36, H 1·46, Br 69·55%.

Zincke und Janney geben auch den Schmelzpunkt 91° an¹⁴.

Methyläther des 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresols [1-Methyl-2-methoxy-3, 5, 6-tribrombenzol (VII)].

Das durch Entbromung des Tetrabrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig entstandene rohe Tribrom-*o*-kresol wird mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge versetzt, sodann zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der ausgeschiedene ölige Methyläther wird im Scheidetrichter mit Äther gesammelt und der Äther abdestilliert. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Die Fraktion von 305—316° wird gesondert aufgefangen. Der in der Vorlage kristallinisch erstarrte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, abgesaugt und sodann neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 308—311° (745 mm Druck) über. Der für die Analyse aus Alkohol abermals umkristallisierte Methyläther bildet dünne prismatische Nadeln und schmilzt bei 71°.

- I. 2·138 mg Substanz lieferten 2·0935 mg CO₂ und 4·16 mg H₂O
 II. 4·246 mg „ „ 2·817 mg Brom.
 III. 0·2963 g „ „ 0·1970 g AgJ (Nach Zeisel).
 Gef.: I. C 26·75, H 2·17%; II. Br 66·35%; III. 8·78% OCH₃.
 Ber. für C₈H₇OBr₃: I. C 26·76, H 1·92%; II. Br 66·82%; III. OCH₃ 8·64%.

Benzoylderivat des 3, 5, 6-Tribrom-*o*-kresols.

10 g des 3, 4, 6-Tribrom-*o*-kresols werden mit etwa 10 g Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche übergossen und nach Zusatz überschüssiger 6%iger Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und gießt die alkalische Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird mit ganz verdünnter Lauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol umkristallisiert. Derbe Prismen vom F. P. 133°.

- 3·310 mg Substanz lieferten 1·753 mg Brom.
 Gef.: Br 52·96%.
 Ber. für C₁₄H₉O₂Br₃: Br 53·42%.

¹⁴ A. a. O.

Azetylderivat des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols.

3 g des 3,5,6-Tribrom-*o*-kresols werden in einem Kolben mit 4–6 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch unter dem Rückflußkühler im Ölbad etwa fünf Stunden lang im Sieden erhalten. Dann wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser bei beständigem Umrühren eingegossen. Man läßt so lange stehen, bis das ausgeschiedene Öl erstarrt ist. Das erstarrte Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 77 bis 78° (korr.).

Zincke und Janney geben den Schmelzpunkt 76–77° an.

3,5,6-Tribrom-4-nitro-*o*-kresolmethyläther (VIII)
(1-Methyl-2-methoxy-4-nitro-3,5,6-tribrombenzol).

6 g des reinen umkristallisierten Tribrom-*o*-kresolmethyläthers werden in kleinen Anteilen in 50 cm^3 rauchender Salpetersäure bei guter Kühlung eingetragen. Es tritt eine heftige Reaktion ein. Nach fünf bis zehn Minuten Stehen wird das Gemisch auf kleine Eisstücke bei beständigem Umrühren gegossen. Man läßt wieder so lange stehen, bis das Eis sich auflöst. Nun gießt man die obenstehende Flüssigkeit ab. Das rückständige Öl wird mit etwas Alkohol und Wasser erwärmt, dann zum Sieden gebracht und nachher sofort erkalten gelassen, wobei gelbe Kristalle des Nitroäthers sich ausscheiden. Man saugt ab und behandelt dann mit verdünnter Kalilauge, um die dem Rohprodukte beigemengten alkalilöslichen Produkte zu entfernen. Es wird wieder abgesaugt und für die Analyse abermals aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 111°.

I. 20·475 mg Substanz lieferten 17·720 mg CO_2 und 2·96 mg H_2O .

II. 11·580 mg „ „ 0·40 cm^3 N bei 16° und 712 mm.

Gef.: I. C 23·60, H 1·61; II. N 3·82%.

Ber. für $C_8H_6O_3NBr_3$: I. C 23·80, H 1·49; II. N 3·46%.

Methyläther des 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresols
(1-Methyl-2-methoxy-3,5-dichlor-4,6-dibrombenzol).

Das 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresol vom F.P. 199° wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger Kalilauge versetzt, sodann auf siedendem Wasserbad unter Rückflußkühler vier Stunden erhitzt. Nach vollendeter Methylierung läßt man erkalten, wobei der ölig ausgeschiedene Methyläther kristallinisch erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit 5%iger Lauge und dann mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um. Nach dem Umkristallisieren wird destilliert, wobei alles

beim Siedepunkt 331—335° und 744 *mm* Barometerstand übergeht. Der Methyläther läßt sich aus Alkohol sehr gut umkristallisieren. F. P. 116°.

M. Kohn und F. Rabinowitsch¹⁵ geben für ihren Dichlordibrom-*o*-kresolmethyläther den F. P. 115—116° an.

Entbromung des 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresols (X) zum 3,5-Dichlor-6-brom-*o*-kresol [1-Methyl-2-oxy-3,5-dichlor-6-Brombenzol (XI)] durch Zinkstaub und Eisessig.

Das 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-*o*-kresol wird in einem geräumigen Kolben und der vierfachen Menge Eisessig übergossen, mit der dem Dichlordibrom-*o*-kresol gleichen Menge Zinkstaub versetzt und mit dem Rückflußkühler sofort verbunden. Es tritt eine energische Reaktion ein. Mit einem nassen Tuch, das an der Wand des Kolbens angebracht wird, kann man die Reaktion mildern. Jetzt wird sieben Minuten hindurch bei beständigem Umrühren gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt des Kolbens durch ein Filter in kaltes Wasser gegossen. Man läßt etwa fünfzehn Minuten stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge auf dem siedenden Wasserbade in seinen Methyläther übergeführt. Nach beendeter Methylierung läßt man den Kolbeninhalt erkalten, wobei der ursprünglich ölige Methyläther kristallinisch erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum. Der getrocknete Methyläther wird der Destillation unterworfen, wobei die kristallinisch erstarrende Hauptfraktion bei 282—288° übergeht. Man kristallisiert sie aus Alkohol um, saugt ab und destilliert neuerlich. Jetzt geht alles bei 283—286° über. Der so gereinigte Methyläther wird in einem Einschliffkolben mit Eisessig gelöst und nach Zugabe von 250 *cm*³ Bromwasserstoffsäure (66%) fünf Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Nachher wird der Inhalt des Kolbens bei beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Man läßt so lange stehen, bis das ausgeschiedene Öl erstarrt ist, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das Entmethylierungsprodukt wird in 5%iger Kalilauge gelöst, von ungelösten Anteilen abfiltriert, mit 20%iger Schwefelsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum scharf getrocknet. Das trockene Kresol wird aus Ligron-Petroläther umkristallisiert. Dünne wollige Nadeln vom F. P. 68°.

3·638 *mg* Substanz lieferten 2·163 *mg* Halogen.

Gef.: 59·46% Halogen;

Ber. für C₇H₅OBrCl₂: 58·98% Halogen.

¹⁵ A. a. O.

Methyläther des 3, 5-Dichlor-6-brom-*o*-kresols
(1-Methyl-2-methoxy-3, 5-dichlor-6-brom-
benzol).

Das durch Entbromung des Dichlordibrom-*o*-kresols mit Zinkstaub und Eisessig gewinnbare 3, 5-Dichlor-6-brom-*o*-kresol wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedendem Wasserbade 3—4 Stunden erhitzt. Nach beendiger Methylierung läßt man erkalten, wobei der ursprünglich ölige Methyläther langsam erstarrt. Er wird dann abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Der scharf getrocknete Methyläther wird einigemal zusammengesmolzen, um das noch anhaftende Wasser zu entfernen, dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 282—288° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Der feste Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, abgesaugt und neuerlich destilliert. Jetzt geht alles bei 283 bis 286° (745 mm) über. Der so gereinigte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom F. P. 57°. Der für die Analyse nochmals umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 59°.

I. 3·609 mg Substanz lieferten 2·028 mg Halogen.

II. 0·1401 g „ „ nach Zeisel 0·1155 g AgJ.

Gef.: I. Halogen 56·19%; II. OCH₃ 10·90%.

Ber. für C₈H₇OBrCl₂: I. Halogen 55·90%; II. OCH₃ 11·50%.

Benzoylderivat des 3, 5-Dichlor-6Brom-
o-kresols.

Etwa 3—4 g des Dichlormonobrom-*o*-kresols werden in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und überschüssiger 5%iger Lauge versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und prüft, ob die Lösung alkalisch reagiert. Diese alkalische Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand mit Wasser versetzt und etwa eine Stunde lang stehengelassen. Nachher wird abgesaugt und zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert.

5·132 mg Substanz lieferten 8·710 mg CO₂ und 1·20 mg H₂O.

Gef.: C 46·28, H 2·55%.

Ber. für C₁₄H₉O₂BrCl₂: C 46·68, H 2·53%.

Körnige Kristalle vom F. P. 102°.

Entbromung des 2, 3, 5-Tribrom-*p*-kresols (XIII)
mit Zinkstaub und Eisessig zum 2, 5-Dibrom-
p-kresol [1-Methyl-4-oxy-2, 5-dibrombenzol
(XV = XIX)].

95 g des 2, 3, 5-Tribrom-*p*-kresols werden in einem geräumigen Kolben in 400 cm³ Eisessig gelöst. Nach Zugabe von

95 g Zinkstaub wird sofort mit dem Rückflußkühler verbunden. Man erwärmt zunächst vorsichtig. Es wird während 16 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser unter beständigem Umrühren eingegossen. Man fügt Eisstücke hinzu und läßt eine halbe Stunde lang stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das rohe, im Vakuum scharf getrocknete Entbromungsprodukt wird aus siedendem Ligroin umkristallisiert, abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dünne wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 60°.

4·970 mg Substanz lieferten 5·75 mg CO₂ und 1·12 mg H₂O.

Gef.: C 31·55, H 2·52%.

Ber. für C₇H₆OBr₂: C 31·60, H 2·38%.

Methyläther des 2,5-Dibrom-*p*-kresols (1-Methyl-4-methoxy-2,5-dibrombenzol).

Das durch Entbromung des Tribrom-*p*-kresols gewinnbare, mit Wasser nachgewaschene Rohprodukt wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade 1—2 Stunden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt der ursprünglich ölige Methyläther kristallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Dann wird bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Hauptmenge des Methyläthers bei 274—278° und 748 mm Druck übergeht. Der kristallinisch erstarrte Methyläther wird aus Alkohol umkristallisiert, die körnigen Kristalle abgesaugt und neuerlich destilliert. Jetzt geht alles bei 274—277° über. Der für die Analyse aus Alkohol neuerlich umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 78°.

I. 4·967 mg Substanz lieferten 6·210 mg CO₂ und 1·46 mg H₂O.

II. 0·4051 g „ „ nach Zeisel 0·3377 g AgJ.

Gef.: I. C 34·11, H 3·29%; II. OCH₃ 11·01%.

Ber. für C₈H₈OBr₂: I. C 34·30, H 2·88%; II. OCH₃ 11·08%.

2,5-Dibrom-3-nitro-*p*-kresol (1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrom-3-nitrobenzol (XX)).

5 g des durch Entbromung des Tribrom-*p*-kresols gewinnbaren, aus Ligroin umkristallisierten Dibrom-*p*-kresols werden in zirka 50 cm³ Eisessig gelöst und bei gelinder Erwärmung mit 2 cm³ reiner konzentrierter farbloser Salpetersäure versetzt, wobei die Flüssigkeit braunrot wird. Jetzt gibt man noch 3 cm³ Salpetersäure hinzu und läßt 30—40 Minuten stehen. Dann wird unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein öliger Körper aus, der aber bald erstarrt. Es

wird abgesaugt, sehr gut mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol bis zum konstanten F. P. 118° umkristallisiert.

- I. 5·510 mg Substanz lieferten 5·535 mg CO₂ und 0·90 mg H₂O.
 II. 3·102 mg „ „ 0·1293 cm³ N bei 18° und 738 mm.
 III. 7·691 mg „ „ 0·3146 cm³ N „ 16° „ 738 mm.

Gef.: I. C 27·40, H 1·82 %; II. N 4·74 %; III. N 4·68 %.

Ber. für C₇H₅O₃NBr₂: I. C 27·03, H 1·60 %; II. N 4·50 %.

Benzoylderivat des 2,5-Dibrom-*p*-kresols.

Man bringt eine kleine Menge des 2,5-Dibrom-*p*-kresols in eine Stöpselflasche, versetzt mit Benzoylchlorid und überschüssiger Lauge. Man schüttelt so lange, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Man läßt dann stehen und saugt nachher ab. Der mit Wasser nachgewaschene Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Körnige Kristalle unter dem Mikroskop als Drusen, die aus radial angeordneten Nadeln aufgebaut sind, erscheinend. F. P. 89°.

5·221 mg Substanz lieferten 8·670 mg CO₂ und 1·38 mg H₂O.

Gef.: C 45·29, H 2·96 %.

Ber. für C₁₄H₁₀O₂Br₂: C 45·41, H 2·72 %.

Entbromung des Tetrabrom-*p*-Kresols (XIV) zum Dibrom-*p*-kresol [1-Methyl-4-oxy-2,5-dibrombenzol) (XV = XIX) mit Zinkstaub und Eisessig].

Tetrabrom-*p*-kresol wird in fein zerpulverter Form in einem geräumigen Kolben gebracht und mit 3—4facher Gewichtsmenge Eisessig übergossen. Man gibt die der verwendeten Tetrabrom-*p*-kresolmenge gleiche Menge an Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit dem Rückflußkühler. Man erwärmt zunächst vorsichtig und hält dann den Kolbeninhalt während 17 Minuten in lebhaftem Sieden. Nach Beendigung der Reaktion wird der ganze Inhalt bei beständigem Umrühren durch ein Faltenfilter in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein Öl ausfällt, das aber nach längerem Stehen (1—2 Tage) erstarrt.

Das rohe Entbromungsprodukt des Tetrabrom-*p*-kresols wird in einem Kolben mit Dimethylsulfat und überschüssiger 10%iger Lauge versetzt und unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade 2—3 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Methylierung läßt man erkalten. Der rohe Methyläther wird mit Äther gesammelt und der Äther abdestilliert. Der nach dem Verjagen des überschüssigen Äthers verbleibende Rückstand wird unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptfraktion von 270—279° erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Sie wird aus Alkohol umkristallisiert, der feste Anteil

abgesaugt und neuerlich destilliert. Es geht jetzt alles bei 274—278° (747 *mm*) über. Der reine, abermals aus Alkohol umkristallisierte Methyläther schmilzt bei 78°.

- I. 5·582 *mg* Substanz lieferten 7·070 *mg* CO₂ und 1·60 *mg* H₂O.
 II. 3·252 *mg* „ „ 1·856 *mg* Brom.
 III. 0·3550 *g* „ „ nach Zeisel 0·2985 *g* AgJ.

Gef.: I. C 34·54, H 3·10 %; II. Br 57·07 %; III. OCH₃ 11·11 %.
 Ber. für C₈H₈OBr₂: I. C 34·30, H 2·88 %; II. Br 57·12 %; III. OCH₃ 11·08 %.

Der reine Methyläther wird mit Bromwasserstoffsäure und überschüssigem Eisessig in einem Einschliffkolben unter Rückfluß 6—7 Stunden lang gekocht. Dann wird der Kolbeninhalt unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein Öl ausfällt, das nach 3—4stündigem Stehen erstarrt. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und löst in verdünnter Kalilauge. Das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Kresol sich wieder in Form eines Öles ausscheidet, das nach 10—12stündigem Stehen erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Das trockene Dibromkresol wird aus siedendem Ligroin umkristallisiert, abgesaugt und mit etwas Petroläther nachgewaschen. F. P. 60°. Das in der üblichen Weise dargestellte Benzoylderivat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° und ergab bei der Analyse:

- 4·940 *mg* Substanz lieferten 8·210 *mg* CO₂ und 1·32 *mg* H₂O.
 Gef.: C 45·32, H 2·99 %.
 Ber. für C₁₄H₁₀O₂Br₂: C 45·42, H 2·72 %.