

Entbromungen durch Benzol und Aluminiumchlorid

Von

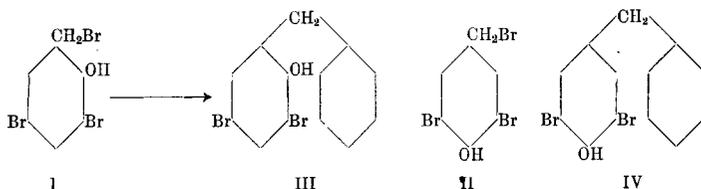
MORITZ KOHN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

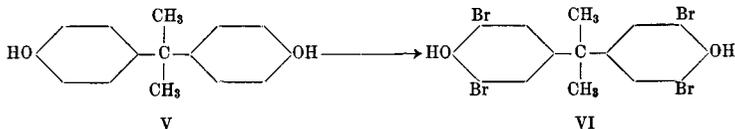
Durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) ist von M. KOHN und M. JAWETZ¹ vor acht Jahren Phenol neben Brombenzol erhalten worden. Später haben M. KOHN und J. WIESEN² das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) mit Benzol und AlCl₃ behandelt und auch dabei Phenol neben Brombenzol erhalten. In den genannten beiden Fällen wurde angenommen, daß die Benzylbromide mit Benzol und AlCl₃, zunächst unter Bildung gebromter Oxydiphenylmethane (III und IV), reagieren und daß letztere unter gleichzeitiger Entbromung



aufgespalten werden. Daß wirklich gebromte Oxydiphenylmethane durch AlCl₃ und Benzol sich unter gleichzeitiger Entbromung aufspalten lassen, hat im hiesigen Laboratorium L. W. GUTTMANN beobachtet. Es wurde das aus Phenol und Azeton durch Kondensation hervorgehende *p*-Diphenoldimethylmethan ($\beta\beta$ -Bis-[4-oxyphenyl-]propan) (V) in das Tetrabromderivat (VI) übergeführt und letzteres mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol behandelt.

¹ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 192 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 192 u. f.

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 257, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 257.



Dabei entsteht reines Phenol neben Brombenzol.

Das *p*-Diphenoldimethylmethan wurde nach der von ZINCKE³ verbesserten Methode von Dianin⁴ dargestellt. F. P. 152—153° in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Forscher. Über die Kristallform der Substanz teilt Herr Dr. HLAWATSCH folgendes mit:

Die Substanz bildet kurze Prismen; aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, erhält man größere, dicke Säulen mit stark gestreiften Längsflächen und meist nur einer schiefen Endfläche. Durch die starke Streifung (Kombinationsstreifung durch vikariierende Prismenflächen) sowie durch das häufige Auftreten von Vizinalflächen ist die Genauigkeit der Messung stark beeinträchtigt. Die optischen Beobachtungen führten zu der Annahme des monoklinen Systems (prismatische Klasse), die Achsen-ebene ist die Symmetrieebene, γ bildet auf 010 mit der *c*-Achse $10\frac{1}{2}^\circ$, im spitzen Winkel β . Die Endfläche zeigte symmetrische Auslöschung, außerhalb des Gesichtsfeldes liegt eine sehr spitze Bissextrik γ .

Die Kristalle sind sehr vollkommen spaltbar nach 010, deutlich aber mit unebenen Flächen nach 110.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate aus den Messungen an zehn Kristallen zusammengestellt, drei weitere Kristalle einer späteren Auskristallisierung wurden noch zur Identifizierung von einzelnen Flächen gemessen, wegen der ungenauen Messungen jedoch nicht in das berechnete Mittel einbezogen. Die Figur zeigt einen der gemessenen Kristalle (Nr. 8 des Journals),

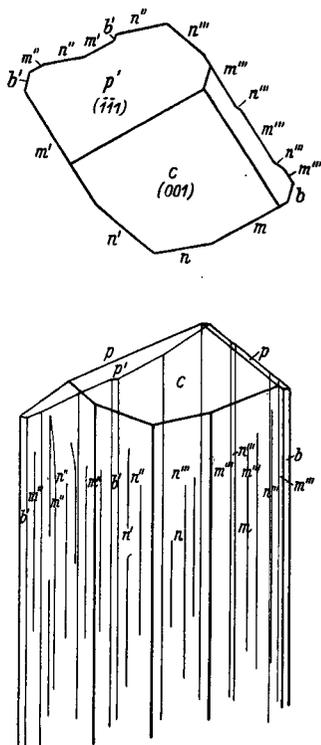


Fig. 1.

³ Annalen 343, 75.

⁴ Ber. D. ch. G. 25, Referate, S. 334.

welcher eine der Pyramidenflächen in größerer Entwicklung zeigte, meist sind dieselben, wenn überhaupt vorhanden, sehr schmal entwickelt, bei einem späteren Umkristallisierungsprodukt fehlt sie fast konstant, während die Basis e groß entwickelt war, es ist dies ein Grund, diese als Basis zu wählen, die anderen Endflächen als negative Pyramiden, obschon der Winkel β dabei größer ausfällt, als wenn man letztere als Klinodoma auffassen würde. Die Endflächen zeigten nie einen Hinweis auf Zwillingsbildung, ebenso wie die optischen Eigenschaften, eine solche wäre hingegen nach den Verhältnissen der Prismenzone nach 110 zu erwarten gewesen. Darum wurden die Abweichungen in der letzteren Zone auf Vizinalflächen zurückgeführt, eine Konstanz derselben war nicht nachzuweisen.

$$a : b : c = 1.02731 : 1 : 0.59589, \beta = 114^\circ 01'.$$

Bst.	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet		Kant.-W.
			φ	ρ	φ	ρ	
b	010	6	0° 06'	90° —'	0° —'	90° —'	
a	100	1	89 33	90 —	90 —	90 —	$c : m$ 72° 44'
c	001	9	90 12	24 01	90 —	24 01	$c : n$ 68 22·7
m	110	32	47 09	89 59·	46 49·	90 —	$p : m$ 62 25·
n	210	24	64 20	90 —	64 52·	90 —	$p : n$ 68 53·
l	120	1	29 16	90 —	28 03	90 —	$c : p$ 44 50·
p	$\bar{1}11$	11	17 53	31 58	17 38·	32 01	$b : p$ 59 39·1

Unsichere Flächen:

l'	350	2	33 03	90 —	32 36	90 —	
k	320	4	55 40	90 —	57 58	Beste Messung: 57° 56'	
—	1 18 0	2	3 31	90 —	3 23	90 —	
	780	2	42 09	90 —	43 01	90 —	
	15140	2	48 32	90 —	48 47	90 —	
	$\bar{2}11$	1	—122 07	46 45	—125 51	45 29·	
	$\bar{6}13$	2	— 78 12	39 46	— 76 27·	40 18	

Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetrabrom- p -diphenoldimethylmethan.

40 g Tetrabrom- p -diphenoldimethylmethan⁵ werden mit 120 g Benzol und 70 g wasserfreiem pulverigem Aluminiumchlorid 3—4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch reagiert unter Chlorwasserstoffentwick-

⁵ Dargestellt nach den Angaben von ZINCKE, Annalen 343, 86.

lung, wobei sich manchmal am Hals des Kolbens eine Violettfärbung bemerkbar macht, die scheinbar vom Eisengehalte des angewandten Aluminiumchlorids herrührt, welcher mit Phenolen die charakteristische Färbung liefert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten allmählich in Wasser eingetragen, welches vorher mit Salzsäure angesäuert wurde. Die Zersetzung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, während sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ansammelt. Hierauf wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Auszüge mit Kalilauge versetzt, welche den sauren Anteil aufnimmt, während der neutrale im Äther bleibt. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand destilliert. Von 179—184° ist fast alles als reines in der Vorlage erstarrendes Phenol aufgefangen worden. Der neutrale Anteil enthält das gebildete Brombenzol.

Die Entbromung mit Aluminiumchlorid und Benzol ist bisher nur bei gebromten einwertigen Phenolen durchgeführt worden. Es wird jedoch auch Tribromresorzin unter Bildung reichlicher Mengen von Brombenzol durch Benzol und Aluminiumchlorid angegriffen. Ferner hat S. FINK beobachtet, daß auch hydroxylfreie Substanzen auf dem gleichen Wege entbromt werden können. Es wurden aus höher gebromten Benzolen, Chlorbenzolen und Toluolen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol reichliche Mengen von Brombenzol gebildet. Während bekanntlich Brom in Gegenwart von Aluminium eine besonders kräftige Bromierung ermöglicht, ist gemäß den vorangehenden Darlegungen auch die Umkehrung dieser Reaktion, das ist die Entbromung durch Aluminiumchlorid und Benzol, in vielen Fällen durchführbar.
