

# Über die Einwirkung von Brom auf Benzochinolacetate

Von

**E. Zbiral**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 6. Februar 1960)

Bei der Umsetzung von Brom mit dem 2-Methyl-o-benzochinolacetat wurden aus den Reaktionsprodukten 2-Methyl-6-bromphenol, 2-Methyl-4,6-dibromphenol und 2-Methyl-5,6-dibromphenol isoliert. Mit dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat wurden als Umsetzungsprodukte folgende Substanzen gefunden: 2,6-Dibrom-4-methylphenol, 2,6-Dibrom-4-brommethylphenol und 2,5,6-Tribrom-4-methylphenol. Die genannten Phenole sind bereits in der Literatur beschrieben. Für die Entstehung der aus dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat erhaltenen Bromphenole läßt sich eine plausible Erklärung angeben; für die aus dem 2-Methyl-o-benzochinolacetat entstandenen Bromphenole ist dies aber nur teilweise möglich.

## a) Die Umsetzung von Brom mit 2-Methyl-o-benzochinolacetat

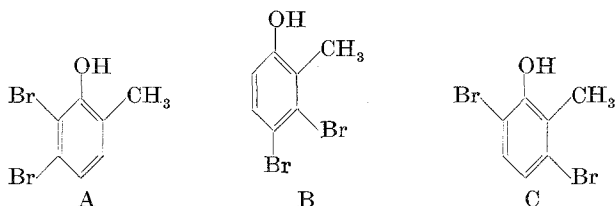
Unter den Reaktionsmöglichkeiten standen 1. die Substitution, wie sie bei den Chinonen eintritt, und 2. die Addition des Halogens zur Diskussion. Im ersteren Falle war mit Halogenchinolacetaten zu rechnen, die im Hinblick auf präparative Anwendungsmöglichkeiten einiges Interesse gehabt hätten. Es gelang nicht, Reaktionsprodukte dieses Typs zu isolieren. Im zweiten Fall war mit einer nachfolgenden Aromatisierung zu bromierten Phenolen unter Abspaltung von Essigsäure zu rechnen; eine Folgereaktion, wie sie bei der Mehrzahl der Umsetzungen der Chinolacetate zu beobachten ist<sup>1,2,3</sup>.

<sup>1</sup> O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956); F. Wessely und E. Zbiral, Ann. Chem. **605**, 98 (1957); F. Langer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 298 (1957); F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrmann, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959); F. Langer, E. Zbiral und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 623 (1959).

<sup>2</sup> F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Klezl, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

<sup>3</sup> J. Kottan und F. Wessely, ibid. **88**, 118 (1957).

Da nur ein Mol  $\text{Br}_2$  pro Mol Chinolacetat aufgenommen wird — dies folgt aus der quantitativen Bestimmung — war bei Berücksichtigung der klassischen Regeln für die Addition von Halogen an Doppelbindungen mit folgenden Reaktionsprodukten A, B und C zu rechnen.



Die beiden zuerst angeführten Phenole sind zu erwarten, wenn das Brom an eine der beiden Doppelbindungen des 2-Methyl-o-chinolacetats addiert wird und danach Abspaltung von Essigsäure eintritt, während das dritte angeführte Isomere im Verlauf einer 1,4-Addition an das konjugierte C—C-Doppelbindungssystem entstehen kann. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab aber folgende Produkte:

Eine Substanz I, die sich durch ihren niederen Siedepunkt gegenüber den anderen Produkten auszeichnete. Sie ließ sich als 2-Methyl-6-brom-phenol<sup>4</sup> gaschromatographisch identifizieren. Für die Bildung dieses unerwarteten Phenols war es zunächst naheliegend, anzunehmen, daß eine „1,3-Addition“ von HBr stattgefunden habe. Am Ende der Umsetzung war nämlich immer eine mehr oder weniger große Entwicklung von HBr zu beobachten. Eine derartige formale 1,3-Additionsreaktion an die Chinolacetate konnte schon in mehreren Fällen beobachtet werden<sup>2,3</sup>. Ein unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführter Versuch mit HBr in Chloroform lieferte jedoch das von einer 1,4-Addition herrührende 2-Methyl-5-brom-phenol<sup>5</sup>. Eine Erklärung für die Entstehung von I kann daher vorläufig nicht gegeben werden.

Weiters erhielt ich eine Substanz II mit der Bruttoformel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$  und dem Schmp.  $91^\circ$ . Sie erwies sich als identisch mit dem 2-Methyl-5,6-dibrom-phenol A<sup>5</sup>. Die Entstehung von II entspricht den oben begründeten Erwartungen.

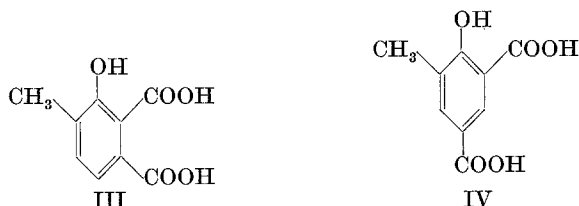
Als dritte Komponente wurde ein nicht kristallisierendes Phenolgemisch D erhalten. Auf Grund der Analyse mußten in ihm dibromierte Kresole  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$  enthalten sein. Bei der katalytischen Hydrierung von D erhielt man fast quantitativ o-Kresol. Daraus war zu entnehmen, daß die relative Stellung von phenolischem Hydroxyl zu Methyl dieselbe wie in I und II war. Um die Stellung der Bromatome zu ermitteln, wurde

<sup>4</sup> P. W. Robertson, J. Chem. Soc. [London] **93**, 788 (1908).

<sup>5</sup> N. W. Janney, Ann. Chem. **398**, 360 (1913).

das Gemisch der Methyläther von D mit  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  umgesetzt<sup>6</sup>. Als Reaktionsprodukt entstand in kleiner Ausbeute E, dem auf Grund der Analyse die Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  zukommt. Es mußte also gleichzeitig Entmethylierung eingetreten sein. Dies ist bei den eingehaltenen energischen Reaktionsbedingungen<sup>7</sup> nicht verwunderlich. Über eine ganz analoge Entmethylierung wird weiter unten berichtet.

E stellte ein Gemisch von zwei Hydroxy-methyl-benzo-dinitrilen dar. Denn nach der alkalischen Verseifung konnten zwei Hydroxy-methyl-benzol-dicarbonsäuren III und IV erhalten werden.



Die eine von beiden (III) ging bei der Sublimation in ihr Anhydrid IIIa der erwarteten Bruttoformel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$  mit dem Schmp.  $159\text{--}161^\circ$  über. IIIa gab mit  $\text{FeCl}_3$  intensive Violettfärbung. Aus letzterer Reaktion und der Anhydridbildung sowie aus dem beschriebenen Bildungsweg ergibt sich für IIIa zwanglos die Konstitution eines 3-Hydroxy-4-methylbenzol-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrids. IIIa ist bisher nicht, wohl aber sein Methyläther beschrieben worden<sup>8</sup>. Die Auffindung von IIIa, dessen Entstehung aus II zu erwarten war, bietet weiters die Gewähr dafür, daß die Dinitrilbildung ohne irgendwelche sekundäre Umlagerungsreaktionen erfolgt ist. IV sublimierte bei einer sehr viel höheren Temperatur als III. Dabei trat keine Anhydridbildung ein. Die Analyse ergab die einer Hydroxy-methylbenzol-dicarbonsäure entsprechende Bruttoformel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5$ . IV hat einen Zersp. von  $290\text{--}295^\circ$ . Die bereits bekannte<sup>9</sup> 1-Hydroxy-2-methyl-benzol-dicarbonsäure-(4,6) vom gleichen Zersp. erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit IV. Aus der Konstitution von IV folgt, daß in D neben II ein 2-Methyl-4,6-dibrom-phenol<sup>10</sup> enthalten ist. Dieses steht damit in einem einfachen genetischen Zusammenhang mit I, aus dem man es sich zwanglos durch Bromierung entstanden denken kann. Zur weiteren Bestätigung wurde der Methyläther des 2-Methyl-4,6-dibrom-phenols unter denselben Bedingungen wie das Methyläther-Gemisch von D in das entsprechende noch unbekannte

<sup>6</sup> D. T. Mowry, Chem. Revs. **42**, 208 (1948).

<sup>7</sup> Näheres dazu im Exper. Teil.

<sup>8</sup> J. L. Simonsen und M. G. Rau, J. Chem. Soc. [London] **119**, 1343 (1921).

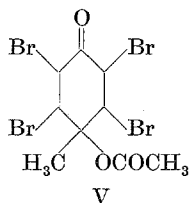
<sup>9</sup> O. Jacobsen, Ann. Chem. **206**, 188 (1880).

<sup>10</sup> Th. Zincke und A. Hedenstrom, Ann. Chem. **350**, 275 (1906).

Dinitril IVa überführt. Auch hier trat, wie schon oben berichtet, Entmethylierung ein. Bei der Verseifung dieses Dinitrils wurde IV erhalten.

b) Umsetzung von Brom  
mit dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat

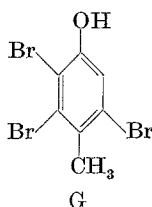
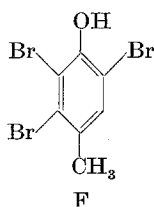
Während die Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetats mit dem Halogen bei Zimmertemperatur langsam verläuft, erfolgt hier die Reaktion sehr rasch. Es wurden zwei Mole Brom aufgenommen. Dies entspricht einer normalen Addition des Halogens an die beiden Doppelbindungen. Man kann daher V als Zwischenprodukt annehmen; es wurde aber nicht isoliert.



Dieses primäre Reaktionsprodukt entwickelt bei 100° große Mengen Brom. Unter den bei der Aufarbeitung erhaltenen sekundären Reaktionsprodukten konnten zwei tribromierte Phenole VI und VII sowie ein dibromiertes Phenol VIII isoliert werden.

VI hatte einen Schmp. von 146—148° und ist in NaOH unlöslich<sup>11</sup>. Es erwies sich als identisch mit dem schon bekannten 2,6-Dibrom-4-brom-methyl-phenol<sup>12</sup>.

VII hatte einen Schmp. von 96—99° und ist in Alkali löslich. Demnach gibt es für die Konstitution von VII nur zwei Möglichkeiten F und G:



Formelbild G kann man ausscheiden, weil VII keine Kupplungsfähigkeit mit diazotierter Sulfanilsäure zeigt. Die unter der Formel F bereits beschriebene Substanz<sup>13</sup> hat den gleichen Schmp. wie VII. Eine Mischschmelzprobe wurde nicht durchgeführt.

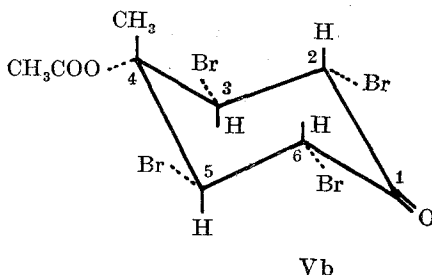
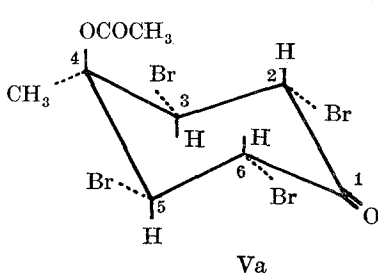
<sup>11</sup> F. C. Whitmore, Org. Chem. (2. Aufl.) 690 (1951).

<sup>12</sup> K. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1883 (1903).

<sup>13</sup> M. Kohn und A. Segel, Mh. Chem. **46**, 666 (1925).

VIII hat einen Schmp. von 44—45° und ist identisch mit dem schon bekannten 2,6-Dibrom-4-methyl-phenol<sup>14</sup>.

Für die Bildung dieser drei Produkte läßt sich ein verhältnismäßig einfacher Mechanismus vorschlagen. Schreibt man von V — der Bildung entsprechend — (trans-Addition des Br<sub>2</sub> an die beiden Doppelbindungen des 4-Methylchinolacetats) die beiden möglichen Stereoisomeren in ihren Sesselformen an, und zwar mit den Bromatomen in den äquatorialen Lagen des Sechseringes, so erhält man folgende Bilder:



An Hand dessen lassen sich mehrere Eliminierungs-Reaktionen, die zu aromatischen Endprodukten führen, diskutieren.

Unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen handelt es sich wohl um pyrolytische 1,2-Eliminierungs-Reaktionen. An denselben sind vorwiegend cis-ständige, also ein äquatorialer und ein polarer Substituent beteiligt<sup>15</sup>. Barton erklärt dies damit, daß nur in dieser sterischen Anordnung ein ebener „four center transition state“ möglich ist<sup>16</sup>. So ergibt sich auch ein Minimum an Aktivierungsenergie für die Eliminierung. Weiters nimmt die Abspaltungstendenz von HX in Richtung abnehmender Bindungsstärke von HX (X=H, OH, Cl, Br) zu. In untergeordnetem Ausmaße findet auch trans-Eliminierung<sup>16</sup> statt.

Wendet man diese Überlegung auf Va und Vb an, so erhält man, vor allem wenn man die Konformation Va näher betrachtet, folgende mögliche Eliminierungsreaktionen:

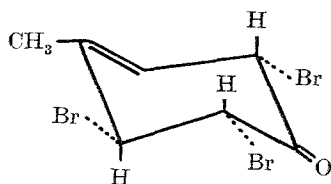
1. Trans-Eliminierung von CH<sub>3</sub>COO und H zwischen den C-Atomen 3 und 4 einerseits und eine cis-Eliminierung zwischen dem Br am C 5 und dem H am C 6 andererseits. Als Reaktionsprodukt dieser von einer H<sup>+</sup>-Wanderung begleiteten, untergeordneten Reaktionsfolge resultiert VII, das in geringer Menge erhalten wurde. Eine Abspaltung von HBr zwischen dem Br am C 6 und dem H am C 5, die zu dem oben angegebenen Formelbild G führen müßte, findet offenbar infolge Verringerung der Elektronendichte am C 6 durch die Carbonylgruppe nicht statt.

<sup>14</sup> Th. Zincke und K. Wiederhold, Ann. Chem. **320**, 205 (1902).

<sup>15</sup> H. D. Orloff, Chem. Revs. **54**, 372 (1954).

<sup>16</sup> D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 2174.

2. Man muß schließlich, um die Entstehung von VI und VII zu erklären, eine cis-Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{COO}$  am C 4 und Br am C 5 bzw. am C 3 als  $\text{CH}_3\text{COOBr}$  diskutieren. Als primäres Reaktionsprodukt einer solchen Abspaltungsreaktion ist dabei IX zu erwarten.



IX

Über  $\text{CH}_3\text{COOBr}$  und dessen Reaktivität berichten bereits *Bockemüller* und *Hoffmann* ausführlich<sup>17</sup>. Mit Hilfe von  $\text{CH}_3\text{COOBr}$  ließe sich auch die offenbar in einer Sekundärreaktion stattfindende Bromierung der Methylgruppe von IX (*Ziegler*-Bromierung in Allylstellung) erklären. In einer darauffolgenden zweiten cis-Eliminierungs-Reaktion wird wieder  $\text{HBr}$  zwischen den Br am C 5 und dem H am C 6 abgespalten. Diese einseitige Abspaltungsrichtung ist genau so, wie bereits unter 1. besprochen wurde, zu erklären. Findet letztere Eliminierung statt, nachdem bereits  $\text{CH}_3\text{COOBr}$  mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe von IX reagiert hat, so resultiert VI.  $\text{CH}_3\text{COOBr}$  kann jedoch auch mit  $\text{HBr}$  unter Bildung von  $\text{Br}_2$  reagieren. In diesem Falle erhält man VIII als Aromatisierungsprodukt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, darf ich an dieser Stelle für die Überlassung des Arbeitsgebietes bestens danken.

### Beschreibung der Versuche

#### Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetats mit Brom

##### a) Quantitative Bestimmung der Bromaufnahme:

Zu einer Lösung von 3 g des Chinolacetats in 50 ml  $\text{CHCl}_3$ , die zum Sieden erhitzt wurde, setzte ich in Portionen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 ml eine m/2 Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$  zu. Dabei trat zunächst langsam Entfärbung ein. Den Endpunkt stellte man an der durch 30 Min. bestehenbleibenden, ganz blaßgelben Färbung der rückfließenden Chloroformtropfen fest. Bis dahin wurden 41,8 ml Bromlösung verbraucht, d. h. ein Mol  $\text{Br}_2$ .

##### b) Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte:

18 g Chinolacetat setzte man — wie oben angegeben — um. Nach etwa 1 Stde. war die Reaktion beendet. Gegen Ende der Umsetzung war immer stärkere  $\text{HBr}$ -Entwicklung festzustellen. Danach schüttelte man 3mal mit ca. 35 ml einer 10proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung aus und anschließend mit Wasser. Aus der Sodälösung ließen sich ca. 3 g Essigsäure isolieren, d. i. 45% d. Th.

<sup>17</sup> *W. Bockemüller* und *F. W. Hoffmann*, Ann. Chem. **519**, 165 (1935).

Der braune ölige Rückstand der Chloroformlösung ergab bei der Destillation (0,15 Torr) unter Vorschalten einer Kältefalle zwei Fraktionen:

1. bei 110—120° ein leicht gelb gefärbtes, phenolisch riechendes Öl (16,5 g);
2. bei 120—150° ein zähflüssiges, gelb gefärbtes Öl von phenolischem Geruch (8,5 g).

Beide Fraktionen wurden mit  $n$  NaOH behandelt, wobei deutlich Zersetzungerscheinungen zu beobachten waren. Von ungelösten Anteilen filtrierte man ab und leitete in die dunkelbraun gefärbte, alkalische Lösung  $\text{CO}_2$  so lange ein, bis die Lösung  $\text{pH} = 9$  zeigte. Aus dem nach dem Ausäthern erhaltenen Ätherrückstand erhielt ich bei der Destillation (0,15 Torr) drei Fraktionen:

1. bei 50—70° ein leicht bewegliches, phenolisch riechendes Öl I (4 g);
2. bei 75—90° ein etwas zäherflüssiges Öl D (6,5 g);
3. bei 100—105° ein sehr zähflüssiges Öl, das zum größten Teil erstarrte (4,5 g).

Die gaschromatographische Untersuchung von I, das in Aceton gelöst aufgebracht wurde (4,2 g Hochvak. Öl F auf 15 g Celit, Ausmaße der Säule: Durchmesser = 8 mm,  $l = 1820$  mm), zeigte bei einer Betriebstemp. von 190° einwandfrei das Vorliegen eines 2-Methyl-6-brom-phenols<sup>4</sup>.

Nach dem Umlösen der dritten Destillationsfraktion aus Äther/Petroläther erhielt man ein in derben weißen Nadeln kristallisierendes Produkt II mit dem Schmp. 92—93,5°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ . Ber. C 31,50, H 2,30, Br 60,0.

Gef. C 31,54, H 2,25, Br 59,0.

II gab im Gemisch mit 2-Methyl-5,6-dibrom-phenol<sup>6</sup> keine Depression des Schmelzpunktes.

Die gaschromatische Untersuchung von D ergab, daß II als Begleiter vorlag.

#### *Umsetzung von 2-Methyl-o-benzochinolacetat mit HBr*

2,5 g Chinolacetat wurden in 50 ml Chloroform gelöst und 45 Min. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknetes HBr durchgeleitet. Danach wusch man mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung über NaCl und dem Verjagen des Lösungsmittels blieb ein fast zur Gänze kristallisierender Rückstand. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man weiße lange Nadeln vom Schmp. 77—78°; Schmp. des 2-Methyl-5-brom-phenols: 78°. Ausb.: 85% d. Th.

#### *Identifizierung von D*

Die katalytische Hydrierung von D wurde in alkohol. Lösung an Pd/ $\text{CaCO}_3$  (0,5%) und Pd/C-Bimsstein (5%) durchgeführt. Als Reaktionsprodukt erhielt man fast nur o-Kresol. Nebenher ging eine geringe Menge einer kristallisierenden Substanz bei 0,1 Torr und 120—140° Badtemp. über, die im Gemisch mit 2,6-Dihydroxytoluol keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Seine Bildung ist ohne weiteres als eine durch Säuren (HBr) und Antibasen am 2-Methyl-chinolacetat hervorgerufene Umlagerung zu erklären<sup>18</sup>.

Die Methylierung von D mit Dimethylsulfat und die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise.

<sup>18</sup> F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. 85, 638 (1954).

*Umsetzung des Methyläthers von D mit  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$* 

4 g des obigen Methyläthers löste man in 15 g Chinolin, setzte 10 mg Ammonmolybdat zu<sup>7</sup> und weiters die doppelte stöchiometrische Menge von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ . Dieses Gemisch wurde 3 Min. zum Sieden erhitzt, wobei Braunverfärbung eintrat. Das dabei entstandene halbfeste Produkt laugte man mehrmals mit je 10—15 ml kochenden Alkohols aus. Von ungelösten Anteilen wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat ließen sich beim Versetzen mit Äther (1:1) nochmals Kupfersalze ausfällen. Nach Abtrennung derselben wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbliebene ölige Rückstand zur Entfernung des Chinolins mit 10proz. HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Ätherrückstandes erhielt ich zwei Fraktionen:

1. 1 g eines bei 140—150° (0,1 Torr) übergehenden Öles, das noch Halogen enthielt; es wurde nicht weiter untersucht.

2. 0,2 g eines weißen Sublimats (170—190°, 0,1 Torr). Nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther erhielt ich weiße Nadeln E mit einem Schmelzintervall von 165—182°.

Die Methoxylbestimmung von E verlief negativ; es war also Entmethylierung eingetreten. Die Löslichkeit von E in 10proz. NaOH wies auf die entstandene phenolische Hydroxylgruppe hin.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ . Ber. N 18,30. Gef. N 17,71.

*Verseifung von E*

70 mg von E hielt man mit 15 ml 60proz. NaOH-Lösung solange am Sieden, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr entwich. Danach wurden 80 ml Wasser zugefügt, mit 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle IV wurden gesammelt und nach dem Trocknen im HV bei 230—240° (0,01 Torr) sublimiert. IV zeigte einen Schmp. von 290—294° (Zersp.) und erwies sich als identisch mit der 1-Methyl-2-hydroxy-benzol-3,5-dicarbonensäure<sup>9</sup>. Aus dem Filtrat erhielt ich nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther eine bei 190—200° (0,01 Torr) sublimierende Substanz IIIa mit dem Schmp. 159—161°; es gab mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung intensive Violettfärbung.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 60,77, H 3,72. Gef. C 60,68, H 3,40.

*Umsetzung von 1-Methoxy-2-methyl-4,6-dibrombenzol mit  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$* 

0,8 g des obigen Produktes löste man in 5 ml Chinolin und fügte 0,5 g  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  und eine Spur Ammonmolybdat zu. Es wurde die gleiche Reaktionszeit und dieselben Aufarbeitungsbedingungen wie bei D eingehalten. Ich erhielt hier ebenso bei der gleichen Temp. ein weißes Sublimat IVa, das aus Essigester/Petroläther umgefällt wurde und nochmals bei 0,001 Torr sublimiert wurde. Der Schmp. lag bei 184—191°. Beim Schmelzen tritt eine nicht näher untersuchte Veränderung ein; denn das wiedererstarrte Präparat zeigt ein Schmelzintervall von 182—226°. IVa war ebenso in verd. NaOH löslich. Auf Grund der zu E analogen Darstellungsweise kommt IVa offenbar die Konstitution eines 1-Methyl-2-hydroxy-3,5-benzodinitrils zu.

Die Verseifung von IVa erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben für E angegeben sind. Ebenso wurde die Aufarbeitung ganz analog durchgeführt. Die so erhaltene Hydroxy-methylbenzoldicarbonensäure zeigte denselben Schmp. wie IV und gab im Gemisch damit keine Depression.



### Bromierung des 4-Methyl-p-benzochinolacetats

#### a) Quantitative Bestimmung der Bromaufnahme:

0,5 g des Chinolacetats, gelöst in 60 ml  $\text{CHCl}_3$ , verbrauchten 89 ml der Reagenslösung. Zu Beginn erfolgte die Aufnahme etwas langsamer, die Geschwindigkeit der Umsetzung stieg aber sehr stark an. Es trat leichte Erwärmung ein. Gegen Ende der Reaktion wurde zur Vervollständigung noch etwas erwärmt. Als nach 10 Min. bei tropfenweisem Zusatz der Reagenslösung keine Entfärbung der Reaktionslösung eintrat, betrachtete ich die Bromaufnahme als beendet. Aufgenommenes  $\text{Br}_2$ : 2 Mol.

#### b) Präparative Umsetzung:

Eingesetzte Mengen: 8,1 g 4-Methylchinolacetat, gelöst in 100 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 16,0 g Brom, gelöst in 100 ml  $\text{CHCl}_3$ .

Im Laufe von 20 Min. war die Bromzugabe beendet. Nach längerem Stehen (1 Stde.) trat HBr-Entwicklung auf. Das Lösungsmittel dampfte ich im Wasserstrahlvakuum ab. Es blieb ein zähes, leicht braun gefärbtes Öl V zurück, das beim Erwärmen auf dem Wasserbad große Mengen  $\text{Br}_2$  abgab und nach dem Abkühlen zu einem beträchtlichen Teil kristallisierte. Die abgetrennten Kristalle löste man aus Äther/Petroläther VI um; Schmp. 146 bis 148°; Ausb. 3,5 g (20,6% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$ . Ber. C 24,38, H 1,46, Br 68,79.

Gef. C 25,00, H 1,63, Br 69,52.

VI gab im Gemisch mit 2,6-Dibrom-4-brommethyl-phenol<sup>14</sup> keine Depression des Schmp. Die von VI abgetrennten öligen Anteile, wie auch das aus der Mutterlauge von VI erhaltene Öl wurden vereinigt und der Destillation im Hochvak. unter Vorschaltung einer Kältefalle unterworfen.

1. 100—110° stechend riechendes Öl;

2. 140—150° zähflüssiges Öl, das zum Teil kristallisierte. Darin waren noch beträchtliche Mengen von VI enthalten, die man aber nicht durch Umlösen aus Petroläther von den Begleitsubstanzen abtrennen konnte.

Die erste Destillatsfraktion ging bei der Behandlung mit 10proz. NaOH unter starker Braunfärbung zum Großteil in Lösung. Nach Einleiten von  $\text{CO}_2$  konnte ein Phenol VIII isoliert werden, das bei 0,1 Torr und 85—100° als farbloses Öl überging. Es kristallisierte fast zur Gänze. Nach dem Umlösen aus Petroläther zeigte es den Schmp. 44—45°. Ausb. 3,2 g (24,4% d. Th.).

VII erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit dem 2,6-Dibrom-4-methyl-phenol<sup>14</sup>. Die zweite Destillatsfraktion behandelte ich ebenso mit 10proz. NaOH. Von den ungelösten Anteilen filtrierte ich ab. Aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  VII abgetrennt. Nach einer Reinigung durch Sublimation im Hochvak. (90—100°) zeigte es den Schmp. 96—99°. Ausb. 1,5 g (9% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$ . Ber. C 24,38, H 1,46. Gef. C 24,60, H 1,49.

Der Schmp. des in der Literatur beschriebenen 2,5,6-Tribrom-4-methyl-phenols<sup>13</sup> liegt bei 97—99°.