Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Ein Beitrag zur Kenntnis der Brom- und Bromnitrophenole

IX. Mitteilung über Bromphenole[1]

Von

Moritz Kohn und Salomea Straßmann

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

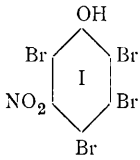
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1924)

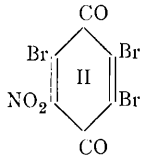
Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit A. Fink[2] in der dritten Abhandlung über Bromphenole mitgeteilt, daß das Tetrabromphenol bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid *m*-Bromphenol neben Brombenzol liefert.

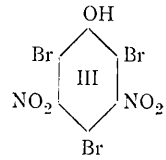
Das zum Hydroxyl metaständige Bromatom hatte sich demnach gegenüber dem Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid resistenter erwiesen als die beiden orthoständigen und das paraständige Bromatom.

Wir haben nunmehr andere Reaktionen des Tetrabromphenols untersucht. Den Methyläther des Tetrabromphenols, das 2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol haben bereits M. Kohn und A. Fink[3] beschrieben.

Dieser Äther löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure auf; beim Eintragen der Lösung in Wasser fällt das Tetrabromnitroanisol (1-Methoxy-2, 3, 4, 6-Tetrabrom-5-Nitrobenzol) sofort krystallinisch aus. Durch Erhitzen mit einem Gemenge von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig erfolgt glatt Entmethylierung des Anisols und man erhält das 2, 3, 4, 6-Tetrabrom-5-Nitrophenol (I).







Diese Substanz ist von J. J. Blanksma[4] aus dem 3-Brom-5 Nitrophenol durch Bromierung bereits früher erhalten worden.

---

[1] VIII. Mitteilung: M. Kohn und G. Löff: Zur Kenntnis der Brom- und der Bromnitroresorzine, vorgelegt der Akad. der Wiss. in der Sitzung am 13 November 1924.

[2] Monatshefte für Chemie *44*, 172.

[3] A. a. O.

[4] Rec. trav. chim. 1908; 31 (Zentralbl. 1908, I., 724).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Unser Präparat zeigt den von Blanksma angegebenen Schmelzpunkt.

Da, wie die Versuche von M. Kohn und A. Fink bereits ergeben hatten, das Tetrabromphenol sich bequem methylieren läßt und, wie wir beobachtet haben, die Nitrierung des Anisols sowie die Entmethylierung des Tetrabromnitroanisols ebenfalls glatt verläuft, ist das Tetrabromnitrophenol nunmehr ein leicht zugänglicher Körper.

Zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt man bei der Nitrierung des Tetrabromphenylazetats. Beim Eintragen dieser Substanz in ein Salpeterschwefelsäuregemisch entsteht ein gelber bei 285° schmelzender Körper, der dem Bromanil außerordentlich ähnlich ist. Die Substanz ist jedoch stickstoffhaltig und die Analysen lassen keinen Zweifel, daß das 2, 3, 6-Tribrom-5-Nitrochinon (II) vorliegt.

Auch das gewöhnliche Tribromanisol ist, wie der eine von uns in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit zeigen wird, leicht durch Nitrierung in das 2, 4, 6-Tribrom-3-Nitroanisol umwandelbar.

Wir haben uns jedoch überzeugt, daß bei der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Tribromanisol noch eine zweite Nitrogruppe leicht eingeführt werden kann.

Man erhält so in guter Ausbeute das 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitroanisol, dessen Entmethylierung durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig zum 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitrophenol (III) führt. Das auf diesem Wege gewinnbare Präparat stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von C. Loring Jackson und W. H. Warren[1] bereits beschriebenen 1-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitrobenzol überein.

Allerdings ist der Weg, den die genannten Autoren zum Zwecke der Darstellung des Tribromdinitrophenols gewählt haben, ein langwieriger und mühevoller. Auch das Verfahren von Hantzsch und Rosanoff[2], welche später das Tribromdinitrophenol nach einer, wie sie angeben, bequemeren als der von Jackson und Warren ausgearbeiteten Methode gewonnen haben, ist noch immer viel mühevoller und langwieriger als das unsere.

Das Tetrabromphenol haben wir auch als Ausgangsmaterial für Versuche zur Gewinnung eines bisher unbekannten Tribromphenols benützt.

Denn das Tetrabromphenol liefert, wie bereits M. Kohn und A. Fink gezeigt haben, bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid das *m*-Bromphenol, welch letzteres bei vorsichtiger Bromierung ein neues Tribromphenol geben könnte.

---

[1] Zentralbl. 1894, I., 495.

[2] Berl. Ber. 40; 341.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

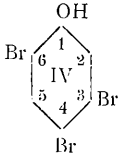
Beim Studium der Literatur haben wir allerdings erfahren, daß bereits Beobachtungen auf diesem Gebiete vorliegen. So hat Körner[1] vor nahezu 50 Jahren das *m*-Bromphenol der Bromierung unterworfen, er ist dabei zum 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol gelangt. Etwa 40 Jahre später hat Blanksma[2] die gleichen Versuche ausgeführt; auch er war nur in der Lage festzustellen, daß sich dabei das gewöhnliche Tetrabromphenol bildet.

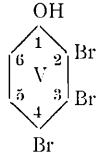
Wenn man jedoch *m*-Bromphenol (1 Mol) in einer Eisessiglösung mit 2 Molen Brom versetzt, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ein fester, weißer Körper aus. Das Präparat enthielt jedoch, wie die Analysen lehrten, etwas mehr Brom als ein Tribromphenol verlangt.

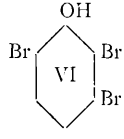
Wir haben dieses Rohprodukt methyliert, das so erhaltene Anisol unter Atmosphärendruck destilliert und das krystallinisch erstarrte Destillat nach dem Abpressen auf der Tonplatte umkrystallisiert. Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß ein Tribromanisol vorliegt.

Die Nitrierung dieses Anisols mit rauchender Salpetersäure führt zu einem Tribromnitroanisol.

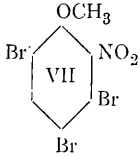
Was die Frage nach der Struktur des bei der Bromierung des *m*-Bromphenols entstehenden Tribromphenols anlangt, so liegen drei Möglichkeiten (IV, V, VI) vor

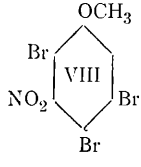






Die Formel IV erscheint uns als die wahrscheinlichste, denn das erste eintretende Bromatom sucht erfahrungsgemäß stets die *p*-Stellung zum Hydroxyl auf und für den Eintritt des zweiten Bromatoms halten wir die 6-Stellung für die begünstigtere, da von einem weiteren eintretenden Bromatom die *p*-Stellung zu einem im Molekül bereits vorhandenen Bromatom leichter eingenommen wird als die *o*-Stellung. Für das neue Tribromnitroanisol ergeben sich, wenn man das Tribromphenol als das 3, 4, 6-Tribromphenol (IV) betrachtet, zwei Eventualitäten (VII, VIII).





---

[1] Jahresber. 1875, 335.

Zentralbl. 1908, I. Bd; 724 und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es ist übrigens im hiesigen Laboratorium das Tribromnitroanisol bereits entmethyliert und überdies der einwandfreie Nachweis erbracht worden, daß das Entmethylierungsprodukt ein Tribromnitrophenol mit einer zum Hydroxyl *o*-ständigen Nitrogruppe ist. Demnach entfällt die Formel VIII für das Tribromnitroanisol und somit auch die Formel VI für das neue Tribromphenol.

Die Darstellung des Tetrabromanisols erfolgt nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink.[1]

Tetrabromnitroanisol.

(1-Methoxy-2, 3, 4, 6-Tetrabrom-5-Nitrobenzol.)

10 *g* Tetrabromanisol werden in 100 *cm*³ rauchender Salpetersäure unter Kühlung allmählich eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkel. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird in Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer Körper abscheidet. Man läßt einige Zeit stehen, saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser nach. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man einen in kleinen Nädelchen anschließenden Körper vom Schmelzpunkt 122°

Die Analysen ergaben:

I.	0·2000 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·3212 AgBr.	
II.	10·310 *mg*	0·298 *cm*³ trockenen N bei 707 B und 16° C.
III.	10·390 *mg*	0·298 *cm*³ N bei 709 B und 17° C.

Gef.: I. Br 68·35%; II. N 3·17%; III. N 3·14%.
Ber. für $C_7H_3O_3NBr_4$: Br 68·23%, N 2·98%.

Tetrabromnitrophenol (I).

(1-Oxy-2, 3, 4, 6-Tetrabrom-5-Nitrobenzol.)

4 *g* vollkommen trockenen Tetrabromanisols werden in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und in der Kälte so lange mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt, bis eine Fällung entsteht. Beim Erhitzen unter Rückflußkühlung geht der Niederschlag in Lösung. Nach einstündigem Kochen wird die Flüssigkeit in Wasser eingetragen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach, löst in 10prozentiger Kalilauge, um die ganz geringe Menge des unverändert gebliebenen Materials zu entfernen und fällt die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Es scheidet sich ein weißer Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in Form silberglänzender Schuppen krystallisiert.

Schmelzpunkt 162° [1]

---

[1] A. a. O.
[1] Blanksma, a. a. O. 160°.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Analysen ergaben:

I. 0·1927 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·3203 AgBr.

II. 9·015 *mg* 0·281 cm^3 trockenen N bei 715 B und 22° C.

III. 9·280 *mg* 0·290 cm^3 N 715 B und 16° C.

Gef.: I. Br 70·73%; II. N 3·39%; III. N 3·47%.

Ber. für $C_6HO_3NBr_4$: Br 70·32%, N 3·07%.

Tribromnitrochinon (II).

Das Tetrabromphenylazetat, welches wir zu diesem Versuche verwendet haben, wird aus Tetrabromphenol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man weiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 105°[1].

Zu 300 *g* einer Mischung, bestehend aus 100 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 200 *g* rauchender Salpetersäure, werden allmählich 10 *g* Tetrabromphenylazetat in sehr fein gepulvertem und völlig trockenem Zustande hinzugefügt. Sobald dieser Körper mit der Säure in Berührung kommt, schmilzt er zu Öltropfen, welche sich hernach sehr langsam unter leichter Temperaturerhöhung auflösen. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser scheiden sich augenblicklich gelbe Flocken aus. Nach dem Absaugen und Trocknen der Substanz wird aus Chloroform umkrystallisiert, wobei dem Bromanil ähnliche Krystalle sich ausscheiden.

Schmelzpunkt 285°

Die Analysen ergaben:

I. 0·2017 Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·2941 *g* AgBr.

II. 0·1484 *g* 4·4 cm^3 N bei 761 B und 23° C. über 33% KOH.

III. 16·250 *mg* 0·48 cm^3 N bei 705 B und 17° C. 50% KOH.

Gef.: I. Br 62·05%; II. N 3·41%; III. N 3·22%.

Ber. für $C_6O_4NBr_3$: Br. 61·53%, N 3·59%.

Tribromdinitroanisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitrobenzol.)

Als Ausgangsmaterial dient das Tribromanisol, das nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink durch Behandlung von Tribromphenol mit Alkali und Dimethylsulfat erhalten wird.

10 *g* Tribromanisol werden in ein Gemisch von 200 cm^3 rauchender Salpetersäure und 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure nach und nach eingetragen. Das Reaktionsprodukt färbt sich dabei

[1] Zincke, Annalen 363, 263.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dunkel unter geringer Temperaturerhöhung. Nach einigem Stehen wird in Wasser geschüttet, wobei sich das Tribromdinitroanisol in farblosen Flocken abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 148°

Die Analysen ergaben:

I.	0·1858 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung	0·2410 *g* AgBr.
II.	9·005 *mg*	0·534 *cm³* trockenen N bei 712 B und 16° C
III.	8·695 *mg*	0·505 *cm³* N 714 B und 13° C.

Gef.: I. Br 55·20%; II. N 6·56%; III. N 6·51%.

Ber. für $C_7H_3O_5N_2Br_3$: Br 55·17%, N 6·43%.

Tribromdinitrophenol (III)

(1-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitrobenzol.)

Die Darstellung des Tribromdinitrophenols erfolgt in derselben Weise, wie die des Tetrabromnitrophenols durch Entmethylierung des Anisols durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig. Unser Präparat zeigt den Schmelzpunkt 196°, Jackson und Warren[1] geben 194° an.

Die Analysen ergaben:

I.	20·600 *mg* Snbstanz lieferten	13·300 *mg* CO_2 und 1·290 *mg* H_2O.
II.	20·080 *mg*	12·810 *mg* CO_2 1·030 *mg* H_2O.
III.	7·175 *mg*	0·446 *cm³* trockenen N bei 710 B und 21° C.
IV.	8·070 *mg*	0·505 *cm³* N 705 B 18° C.
V.	20·765 *mg*	27·575 *mg* AgBr.
VI.	20·245 *mg*	26·930 *mg* AgBr.

Gef.: I. C 17·61%, H 0·70%; II. C 17·49%, H 0·60%; III. N 6·74%, IV. N 6·73%; V. Br 56·51%; VI. Br 56·60%.

Ber. für $C_6HO_5N_2Br_3$: C 17·10%, H 0·23%, N 6·65%, Br 57%.

Bromierung des *m*-Bromphenols.

In eine Lösung von 6 *g* *m*-Bromphenol in Eisessig wird unter Kühlung und häufigem Umrühren die berechnete Menge Brom, gelöst in dem vierfachen Volumen Eisessig langsam zutropfen gelassen. Nach einigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen, wobei eine Emulsion entsteht, aus der sich binnen kurzem ein weißer krystallinischer Körper abscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen wird aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 78°

---

[1] A. a. O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tribromanisol.

(1-Methoxy-3, 4, 6-Tribrombenzol oder 1-Methoxy-2, 3, 4-Tribrombenzol.)

Zur Darstellung dieses Methyläthers wird das Rohprodukt verwendet. Das durch Bromieren vom *m*-Bromphenol erhaltene Tribromphenol wird nach dem Absaugen in eine Stöpselflasche gebracht und mit Alkali und Dimethylsulfat behandelt. Man läßt einige Zeit stehen, saugt das Produkt ab, trocknet im Vakuum und destilliert. Unter Atmosphärendruck geht der größte Teil bei 290—300° als sofort erstarrendes Öl über. Man preßt das Destillat auf der Tonplatte ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Man erhält blättrige Kryställchen vom Schmelzpunkt 67°

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab:

0·1885 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·3074 AgBr.

Gef.: Br 69·40%.

Ber. für $C_7H_5OBr_3$: Br 69·27%.

Tribromnitroanisol.

(1-Methoxy-2-Nitro-3, 4, 6-Tribrombenzol oder 1-Methoxy-2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrobenzol).

Das durch Destillation gereinigte Tribromanisol wird allmählich in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei es sich schon in der Kälte löst. Man gießt in Wasser, der Körper fällt zuerst ölig aus, wird aber bald fest und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser nach, trocknet und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Es scheidet sich ein kaum gefärbter Körper in Form von Nadeln aus, der bei 105° schmilzt.

Die Analysen ergaben:

I.	0·1053 *g* Substanz lieferten	0·0341 CO_2 und 0·0124 *g* H_2O.	
II.	0·1520 *g*	bei der Cariusbestimmung 0·2206 *g* AgBr.	
III.	10·290 *mg*	0·358 *cm*³ trockenen N bei 711 B und 15° C.	
IV.	8·705 *mg*	0·309 *cm*³	N bei 711 B 16° C.

Gef.: I. C 21·79%, H 1·32%; II. Br 61·76%; III. N 3·85%; IV. N 4·01%.

Ber. für $C_7H_4O_3NBr_3$: I. C 21·53%, H 1%; II. Br 61·53%; III. N 3·58%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Kohn Moritz, Straßmann Salomea

Artikel/Article: Ein Beitrag zur Kenntnis der Brom- und Bromnitrophenole. IX. Mitteilung über Bromphenole. 597-603