

Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenol-äthern

XIII. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

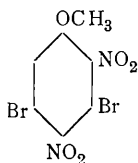
Moritz Kohn und Melanie Heller

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

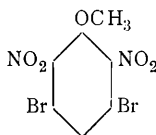
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Das 3,5-Dibromphenol ist durch die in der III. Mitteilung von M. Kohn und A. Fink² beschriebene Darstellungsmethode, welche in der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Pentabromphenol besteht, ein leicht zugänglicher Körper geworden. Wir haben seinen Methyläther, das 3,5-Dibromanisol, durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat dargestellt. Die Nitrierung des 3,5-Dibromanisols durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure hat bereits Blanksma³ durchgeführt und dabei den Methyläther der 3,5-Dibrompikrinsäure erhalten. In der gleichen Weise ist Blanksma durch Nitrierung des 3,5-Dibromphenols zur 3,5-Dibrompikrinsäure gelangt.

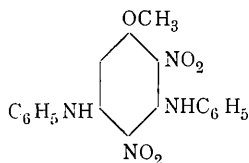
Wenn man jedoch das 3,5-Dibromanisol in kalte rauchende Salpetersäure einträgt, so erfolgt sofort Lösung und man erhält beim Eingießen in Wasser eine Substanz vom F.P. 175°, deren vollständige Analyse lehrt, daß ein Dibromdinitroanisol vorliegt. Dasselbe kann das 3,5-Dibrom, 2,4-Dinitroanisol (I) oder das 3,5-Dibrom, 2,6-Dinitroanisol (II)



I



II



III

sein. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist von uns nicht getroffen worden, aber aus Analogiegründen halten wir die erste Formel für die viel wahrscheinlichere.

¹ XII. Mitteilung: M. Kohn und S. Grün, Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols.

² Monatshefte für Chemie 44, 183 (1923).

³ Recueil Travaux Chimiques 27, 30 (1908).

Blanksma bemerkt wohl in aller Kürze in seiner Abhandlung, daß bei der Nitrierung auch bisweilen ein Dinitrodibromanisol entsteht; doch finden wir über die Bedingungen der Darstellung, über die Eigenschaften, Schmelzpunkt, Analyse der Substanz usw. nichts erwähnt. Wir haben uns bald überzeugt, daß das Dibromdinitroanisol beim Kochen mit dem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unangegriffen bleibt. Eine Entmethylierung ist uns auf diesem Wege trotz anhaltenden Kochens nicht gelungen. Wir haben daher versucht, den Äther in das freie Phenol durch Entmethylierung mittels konzentrierter Schwefelsäure zu überführen. Es hat sich herausgestellt, daß der Äther auch der Schwefelsäure gegenüber sehr resistent ist; erst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180 bis 190° erfolgt die Abspaltung der Methoxylgruppe. Das freie Phenol, das 1-Oxy-3,5-Dibrom-2,4-Dinitrobenzol, kann durch Methylierung wieder leicht in seinen sehr beständigen Methyläther vom F. P. 175° übergeführt werden und liefert auch ein charakteristisches Benzoylderivat. Wir haben ferner beobachtet, daß der Äther bei der Einwirkung von Anilin beim Kochen rasch angegriffen wird. Man bekommt eine rote, prächtig krystallisierte Substanz, die völlig halogenfrei und in Alkalien unlöslich ist. Die Analysen stimmen in aller Schärfe auf die Zusammensetzung: $C_{19}H_{16}N_4O_5$. Es ist daher außer Zweifel, daß die Methoxylgruppe unversehrt geblieben ist, hingegen die beiden Bromatome durch Anilidoreste ausgetauscht worden sind. Es liegt demnach das 1-Methoxy-2,4-Dinitro-3,5-Dianilidobenzol (III) vor.

Darstellung des 3,5-Dibromphenols.

Diese Darstellung wird nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink vorgenommen, nur kann rohes, bei 130° getrocknetes Pentabromphenol¹ verwendet werden. Es wurde dieselbe Ausbeute erzielt, wie sie M. Kohn und A. Fink angeben.

3,5-Dibromanisol.

(1-Methoxy-3,5-Dibrombenzol.)

3,5-Dibromphenol wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat in der üblichen Weise in der Kälte methyliert und sodann das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit muß nach beendigter Erhitzung stark alkalisch reagieren. Beim Abkühlen erstarrt das 3,5-Dibromanisol zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum bei gewöhnlichem Druck zwischen 257 bis 261° (unkorr.) unzersetzt destilliert. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch.

¹ Nach Beobachtungen des Herrn G. Soltész.

Eine Siedepunktbestimmung dieses Äthers haben weder Blau¹ noch Blanksma² vorgenommen.

2, 4-Dinitro-3, 5-Dibromanisol (I.)

(1-Methoxy-2, 4-Dinitro-3, 5-Dibrombenzol.)

3 g 3, 5-Dibromanisol werden in 10 cm³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Die klare Lösung wird auf Eisstücke gegossen und der weiße Niederschlag nach dem Absaugen aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, die das Aussehen von Prismen haben. F. P. 175° Ausbeute fast theoretisch.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 0·2065 g Substanz lieferten 0·1806 g CO₂ und 0·0197 g H₂O;
 II. 6·910 mg 0·489 cm³ N bei 710 mm und 15° C.;
 III. 6·745 mg 0·49 cm³ N bei 709 mm u. 20° C. (über 500/iger Lauge);
 IV. 0·2000 g bei der Cariusbestimmung 0·2085 AgBr.
 Gef.: I. 23·860/0 C, 1·070/0 H; II. 7·840/0 N; III. 7·890/0 N; IV. 44·370/0 Br;
 ber. für C₇H₄Br₂N₂O₅: 23·600/0 C, 1·120/0 H, 7·860/0 N, 44·940/0 Br.

2, 4-Dinitro-3, 5-Dibromphenol.

(1-Oxy-2, 4-Dinitro-3, 5-Dibrombenzol.)

5 g 2, 4-Dinitro-, 3, 5-Dibromanisol werden mit 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf 180 bis 190° gebracht und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis die Flüssigkeit gerade gelinde zu schäumen beginnt. Der Kolben wird dann sofort gekühlt. Die Entwicklung brauner Dämpfe muß sorgfältig vermieden werden. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert schwach gelbe Nadeln vom F. P. 146 bis 147° liefert. Ein über 190° hinausgehendes Erhitzen bei der Entmethylierung mit konzentrierter Schwefelsäure verursacht eine Braunfärbung der Substanz, die erst durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure zu beseitigen ist.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 0·2020 g Substanz lieferten 0·1570 g CO₂ und 0·0066 g H₂O;
 II. 0·2070 g 0·1610 g CO₂ 0·0070 g H₂O;
 III. 5·101 mg 0·373 cm³ N bei 718 mm und 21° C.;
 IV. 4·611 mg 0·325 cm³ N » 724 mm » 19° C.
 (über 500/iger Lauge).
 Gef.: I. 21·200/0 C, 0·360/0 H; II. 21·220/0 C, 0·380/0 H; III. 8·020/0 N;
 IV. 7·850/0 N;
 ber. für C₆H₂Br₂N₂O₅: 21·050/0 C; 0·580/0 H; 8·180/0 N.

¹ Monatshefte für Chemie, 7, 630 (1886).

Das 3, 5-Dibrom-2, 4-Dinitrophenol liefert ein charakteristisches Benzoylderivat. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 134 bis 135°; dünne Nadeln.

- I. 4·510 *mg* Substanz lieferten 0·272 *cm*³ N bei 715 *mm* und 21° C.
 II. 5·587 *mg* 0·327 *cm*³ N » 729 *mm* » 17° C.
 (über 500/iger Lauge).

Gef.: I. 6·580/0 N; II. 6·600/0 N;
 ber. für C₁₃H₆Br₂N₂O₆: 6·270/0 N.

2, 4-Dinitro-3, 5-Dianilidoanisol (III).

(1-Methoxy-2, 4-Dinitro-3, 5-Dianilidobenzol.)

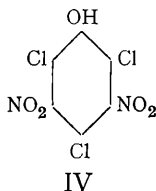
5 *g* 3, 5-Dibrom-2, 4-Dinitroanisol werden mit 33·5 *g* Anilin (1 Mol Anisol auf 26 Mole Anilin) am Lufterkühler erhitzt. Nachdem das Gemisch zum Sieden gekommen ist, kühlt man ab und trägt die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure ein. Es scheidet sich eine braune Substanz ab, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig prächtig rote, glitzernde Krystalle vom prismatischen Habitus liefert. F. P. 177 bis 178°

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 0·1657 *g* Substanz lieferten 0·3642 *g* CO₂ und 0·0652 *g* H₂O;
 II. 4·087 *mg* 0·537 *cm*³ N bei 728 *mm* und 23° C.
 (über 500/iger Lauge).

Gef.: I. 59·960/0 C, 4·400/0 H; II. 14·510/0 N;
 ber. für C₁₉H₁₆N₄O₅: 60·0/0 C, 4·210/0 H, 14·740/0 N.

Ferner haben wir, ausgehend vom 2, 4, 6-Trichlorphenol, das 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitrophenol (IV)



dargestellt. Zu diesem Zwecke haben wir das 2, 4, 6-Trichlorphenol mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Diese Darstellung des unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierbaren Trichloranisols ist bequemer als nach der von Hugounenq¹ benützten Methode, der das Anisol der direkten Chlorierung unterworfen hat. Bei der Nitrierung durch Eintragen des Trichloranisols in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (200 : 50) bekommt man das Trichlordinitroanisol, dessen Entmethylierung

¹ Annales chimiques 6, 20, 521.

durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zum bisher unbekannten 2, 4, 6-Trichlor-, 3, 5-Dinitrophenol (IV) führt. Die Darstellung des analog konstituierten Tribromdinitrophenols aus Tribromphenol haben M. Kohn und S. Straßmann in der IX. Mitteilung beschrieben.

2, 4, 6-Trichloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-Trichlorbenzol.)

10 g käufliches Trichlorphenol werden mit Dimethylsulfat und 15% Kalilauge methyliert und zur Vervollständigung der Reaktion das stark alkalische Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fällt eine weiße krystallinische Masse aus, die nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum bei 238 bis 240° (unkorr.) unzersetzt siedet. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch.

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitroanisol.

(2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitro-1-Methoxybenzol.)

10 g 2, 4, 6-Trichloranisol werden in der Kälte in ein Gemisch von 200 cm³ rauchender Salpetersäure und 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wird nach einstündigem Stehen auf Eisstücke gegossen. Nach dem Absaugen wird aus Alkohol umkrystallisiert. Körnige Krystalle vom F. P. 94 bis 95°. ¹

0·1613 g Substanz lieferten 13 cm³ N bei 761 mm und 18° C. über 33% Kalilauge.

Gef.: 9·46% N;

ber. für C₇H₃N₂Cl₃O₅: 9·28% N.

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitrophenol (IV).

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

4 g 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitroanisol werden mit 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter häufigem Schütteln auf 185° erhitzt. Die Erhitzung darf nicht so lange dauern, bis starkes Schäumen der Flüssigkeit und die Entwicklung brauner Dämpfe bemerkbar ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser ist die Substanz analysenrein. Weiße Krystalle von nadeligem Aussehen. F. P. 165 bis 167°

I. 0·2076 g Substanz lieferten 0·1890 g CO₂ und 0·0128 g H₂O;

II. 0·2012 g 0·1851 g CO₂ 0·0091 g H₂O;

III. 3·815 mg 0·353 cm³ N bei 720 mm und 21° C.
über 50% Kalilauge.

Gef.: I. 24·840/0 C, 0·690/0 H; II. 25·100/0 C, 0·500/0 H; III. 10·180/0 N;
 ber. für $C_6HCl_3N_2O_5$: 25·040/0 C, 0·350/0 H, 9·740/0 N.

Dieses Phenol liefert ein goldgelbes Kalisalz und ein charakteristisches Pyridinsalz vom F. P. 139 bis 148°

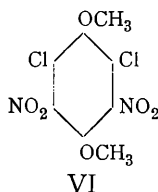
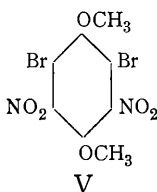
N-Bestimmung des Pyridinsalzes:

5·900 mg Substanz lieferten 0·610 cm³ N bei 721 mm und 26° C. über 500/0 Kalilauge.

Gef.: 11·200/0 N;

ber. für $C_{11}H_6Cl_3N_3O_5$: 11·460/0 N.

Das Phenol ist von M. Kohn und L. W. Guttman, wie in der VI. Mitteilung¹ berichtet worden ist, als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitro-hydrochinondimethyläthers(V)



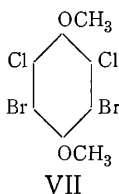
benützt worden. M. Kohn und R. Marberger haben, wie in der X. Mitteilung² dargelegt worden ist, einen ähnlichen Weg zur Darstellung des 2,6-Dichlor-3,5-Dinitro-hydrochinondimethyläther (VI) ausgearbeitet. Versuche zur Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers durch Kochen mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch sind bereits vor mehreren Jahren von M. Kohn und L. W. Guttman und später von M. Kohn und R. Marberger im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden. Dabei wurden stets reichliche Mengen von Brom abgespalten und aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisch konnte man keine einheitliche Substanz isolieren. Bisweilen war die Bildung gelber, bisweilen lichtgelber, bisweilen auch von Gemischen gelber und weißer Krystalle beobachtet worden. Auch wir haben bei der Wiederholung dieser Entmethylierungen die gleichen Beobachtungen gemacht. Es ist uns aber schließlich doch gelungen, das Reaktionsgemisch nach der Entmethylierung in zweckmäßiger Weise aufzuarbeiten. Wir haben, nachdem wir den 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther mit Bromwasserstoff-Eisessig anhaltend unter Rückfluß gekocht hatten, durch Zusatz von konzentrierter wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung das abgespaltene Brom beseitigt und das beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser ausfallende, krystallinische Rohprodukt mit Kalilauge und Dimethylsulfat der Methylierung unterworfen. Man erhält so

¹ Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Juli 1924.

² Vorgelegt in der Sitzung vom 11. Dezember 1924.

einen prächtig krystallisierten Methyläther vom F. P. 192°. Die Substanz ist stickstofffrei; sie wurde durch Analyse und Schmelzpunkt als der Tetrabromhydrochinondimethyläther erkannt. Auch der Mischschmelzpunkt mit einem von der Arbeit von M. Kohn und S. Grün¹ herrührenden, im hiesigen Laboratorium noch vorhandenen Präparat von Tetrabromhydrochinondimethyläther lieferte keine Depression. Die Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig ergibt demnach, wenn man das abgespaltene Brom mit schwefliger Säure beseitigt, das Tetrabromhydrochinon. Es erscheint jetzt auch erklärlich, warum bisweilen weiße, bisweilen gelbe Substanzen beobachtet worden sind; denn es ist längst bekannt, daß das Tetrabromhydrochinon bei der Einwirkung von Brom leicht Bromanil durch Oxydation bilden kann. Es ergibt sich also hier das interessante Resultat, daß bei der Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig gleichzeitig beide Nitrogruppen den Austausch gegen Brom erfahren haben.

Wir haben, nachdem wir in dieser Weise den Entmethylierungsvorgang des 2,6-Dibromdinitrohydrochinondimethyläthers völlig klargelegt hatten, nun auch den 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VI) der Entmethylierung durch Kochen mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch unterworfen. Auch hier erfolgt reichliche Abspaltung von Brom. Das Brom wurde ebenfalls durch Zusatz von starker, wäßriger schwefliger Säure beseitigt, das Gemisch in Wasser gegossen und die feste Substanz nach dem Absaugen mit Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert. Es resultiert eine prächtig krystallisierte Substanz, deren Analyse lehrt, daß es der 2,6-Dichlor-3,5-Dibromhydrochinondimethyläther (VII)



ist. Bei der Entmethylierung ist auch in diesem Falle gleichzeitig Austausch beider Nitrogruppen gegen Brom erfolgt.

Wir haben es jedoch nicht für überflüssig gehalten, diese Beobachtung auch auf einem anderen Wege zu bestätigen. Wir haben den von M. Kohn und R. Marberger beschriebenen 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläther nach den Angaben der X. Mitteilung dargestellt und der direkten Bromierung durch Übergießen mit Brom unterworfen. Das Präparat, welches auf diesem Wege gewonnen wird, kann durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse

¹ Siehe XI. Mitteilung.

als der 2, 6-Dichlor-3, 5-Dibromhydrochinondimethyläther erkannt werden.

Einwirkung eines sied. Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisches auf den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V).

5 g der Substanz¹ werden in 20 cm³ siedenden Eisessigs gelöst und das Gemisch unter Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschliffkolben am Rückflußkühler eine Stunde im lebhaften Sieden erhalten. Während des Kochens wird neuerlich Bromwasserstoffsäure und Eisessig zugegeben. Es scheidet sich eine feste Substanz aus und der Kühler füllt sich mit Bromdämpfen. Zur warmen Flüssigkeit wird starke, wäßrige schweflige Säure bis zur Entfärbung zugegeben, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen. Die Substanz wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat am Rückflußkühler erhitzt, das Gemisch mit Wasser verdünnt, das rohe Methylierungsprodukt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom F. P 192 bis 194°

0·200 g Substanz lieferten 0·1568 g CO₂ und 0·0250 g H₂O.

Gef.: 21·390/0 C, 1·400/0 H;

ber. für C₈H₆Br₄O₂: 21·150/0 C, 1·320/0 H.

Die Zusammensetzung stimmt demnach auf den Tetrabromhydrochinondimethyläther. Auch der Schmelzpunkt und die Eigenschaften sind die gleichen, wie die des Tetrabromhydrochinondimethyläthers, den M. Kohn und S. Grün² im hiesigen Laboratorium dargestellt hatten. Ein Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression.

Einwirkung von sied. Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch auf 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VI).

Ähnlich wie den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther haben wir den 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig behandelt.

5 g der Substanz werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und im Einschliffkolben unter Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure erhitzt. Während des Kochens wird noch rauchende Bromwasserstoffsäure und Eisessig zugegeben. Nach halbstündigem Erhitzen fällt bei gleichzeitiger Bromausscheidung die feste Substanz aus. Die kochende Flüssigkeit wird mit starker wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt, in Wasser gegossen, der feste Körper abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Entmethylierungsprodukt wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat am Rückflußkühler erhitzt. Bald darauf scheidet sich der Methyläther

¹ Dargestellt nach M. Kohn und L. W. Guttman a. a. O.

² Siehe XI. Mitteilung über Bromphenole.

aus, der aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Nadeln vom F. P. 170 bis 172° liefert.

0·2014 g Substanz lieferten 0·1950 g CO₂ und 0·0322 g H₂O.

Gef.: 26·41⁰/₀ C, 1·78⁰/₀ H;

ber. für C₈H₆Cl₂Br₂O₂: 26·30⁰/₀ C, 1·64⁰/₀ H.

Der gleiche 2, 6-Dichlor-3, 5-Dibromhydrochinondimethyläther kann auch durch Bromierung des 2, 6-Dichlorhydrochinondimethyläthers dargestellt werden.

2 g 2, 6-Dichlorhydrochinondimethyläther¹ werden mit 1·5 bis 2 cm³ Brom (1 Mol Substanz auf 2 Mole Brom) übergossen. Das überschüssige Brom wird auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße seidglänzende Nadeln vom F. P. 170°

0·2100 g Substanz lieferten 0·2038 g CO₂ und 0·0342 g H₂O.

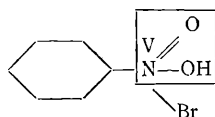
Gef.: 26·47⁰/₀ C, 1·82⁰/₀ H;

ber. für C₈H₆Br₂Cl₂O₂: 26·30⁰/₀ C, 1·64⁰/₀ H.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ausgehend vom 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther gewonnenen Präparat lieferte keine Depression.

Der 2, 6-Dichlorhydrochinondimethyläther destilliert, wie wir mitteilen können, völlig unzersetzt bei 258 bis 259° (unkorr.) bei 756 mm. Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage zu einer Krystallmasse vom F. P. 34 bis 35°

Über den Reaktionsmechanismus des Austausches der Nitrogruppen gegen Brom lassen sich vorläufig nur Vermutungen äußern. Es könnte auch im Bereiche der Möglichkeit liegen, daß der Bromwasserstoff zuerst an die Nitrogruppen eine Anlagerung erfahren hat und das hypothetische Additionsprodukt (VIII) unter Abspaltung von salpetriger Säure zerfällt, während das Bromatom an den aromatischen Kern wandert.



VIII

Die salpetrige Säure könnte beim Kochen mit der Bromwasserstoff-Eisessig-Mischung unter Brom-Abspaltung zerfallen.

Zwei Fälle der Austauschbarkeit einer Nitrogruppe gegen Brom sind im hiesigen Laboratorium von M. Kohn und S. Grün bereits früher aufgefunden und in der XI. und XII. Mitteilung beschrieben worden. M. Kohn und S. Grün² haben den Nitrohydro-

¹ Dargestellt nach M. Kohn und R. Marberger.

² In der XI. Mitteilung über Bromphenole.

chinondimethyläther der Einwirkung von überschüssigem Brom unterworfen und dabei die Bildung des Tetrabromhydrochinondimethyläthers durch vollständige Bromierung bei gleichzeitigem Austausch einer Nitrogruppe gegen Brom festgestellt. Aus einer gründlichen Untersuchung H. Kaufmann's¹ geht übrigens hervor, daß der Nitrohydrochinondimethyläther der Einwirkung der verschiedenen Agentien gegenüber sich äußerst beständig verhält. Beim Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig wird jedoch der Nitrohydrochinondimethyläther, wie wir uns im hiesigen Laboratorium überzeugt haben, ohne Schwierigkeiten zum Nitrohydrochinon entmethyliert. M. Kohn und S. Grün haben auch den 5-Nitro-4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther durch Einwirkung des Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisches zu entmethylieren versucht und dabei statt des zu erwartenden Nitrodibrompyrogallols durch Austausch der Nitrogruppe gegen Brom das Tribrompyrogallol erhalten. Hier reicht also bloß eine in dem zu entmethylierenden Körper vorhandene Nitrogruppe vollkommen aus, um aus dem Bromwasserstoff-Eisessig-Gemisch Brom abzuspalten. Zum Zwecke der Deutung des Austausches der Nitrogruppen gegen Brom ist von M. Kohn und S. Grün² zuerst eine Reduktion zu den Aminoverbindungen angenommen worden. Ob diese Auffassung oder die im Vorangehenden entwickelte, welche die Addition von Bromwasserstoff an die Nitrogruppe im Sinne von VIII annimmt, richtig ist, müßten spätere Untersuchungen lehren.

Man könnte vermuten, daß mit der Zunahme der Zahl der Nitrogruppen im Molekül die Tendenz zur Abscheidung von Brom beim Kochen mit dem Bromwasserstoff-Eisessig-Gemisch zunimmt. Daß dies nicht der Fall ist, beweisen die Beobachtungen von M. Kohn und G. Löff.³

M. Kohn und G. Löff konnten zeigen, daß der Styphninsäuredimethyläther mit Bromwasserstoff-Eisessig glatt zur Styphninsäure verseift wird, ohne daß Brom abgespalten wird. Auch beim Kochen des Trinitroveratrols (1, 2-Dimethoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzols) mit Bromwasserstoff-Eisessig wird, wie ebenfalls durch M. Kohn und G. Löff im hiesigen Laboratorium ermittelt worden ist, kein Brom abgespalten, während nur eine Methoxylgruppe entmethyliert wird, unter Bildung des Trinitroguajakols (2-Oxy-1-Methoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzols).

¹ Berliner Berichte, 1906, p. 4239.

² In der XII. Mitteilung über Bromphenole.

³ Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein neues Trinitroguajakol, das 2-Oxy-1-Methoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzol, vorgelegt in der Sitzung vom 13. November 1924.

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: 1925

Band/Volume: [134_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kohn Moritz, Heller Melanie

Artikel/Article: [Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern. XIII. Mitteilung über Bromphenole. 91-100](#)