Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über ein neues Tribromphenol, das 1-Oxy-3,4,5-Tribrombenzol, und ein neues Tribrom-o-Kresol, das 1-Methyl-2-Oxy-4,5,6-Tribrombenzol

XVI. Mitteilung über Bromphenole[1]

(Mit 1 Textfigur)

Von

Moritz Kohn und Gaspar Soltész

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

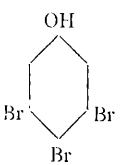
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Im Folgenden berichten wir zunächst über die Bromierung des 3, 5-Dibromphenols, welches nach dem in der dritten Mitteilung[2] beschriebenen Verfahren in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man das Pentabromphenol der Entbromungsreaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid unterwirft. Als wir an unsere Arbeit gingen, lag allerdings bereits eine Angabe über die Bromierung des symmetrischen Dibromphenols vor.

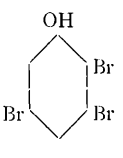
Blanksma[3], welcher das 3, 5-Dibromphenol durch Diazotierung des 3. 5-Dibromanilins dargestellt hat, berichtet, daß das 3, 5-Dibromphenol durch Einwirkung von Bromwasser in das Pentabromphenol übergeht, indem sämtliche am Benzolkern hängende Wasserstoffatome eine Substituierung durch Brom erfahren. Wir haben uns jedoch überzeugt, daß bei vorsichtiger Einwirkung eines Mols Brom in Eisessiglösung ein prächtig krystallisierter Körper vom F. P. 129° in sehr guter Ausbeute entsteht, dessen Analyse in aller Schärfe auf ein Tribromphenol stimmt.

Es kann aus dem 3, 5-Dibromphenol eines der beiden isomeren Tribromphenole (I oder II)

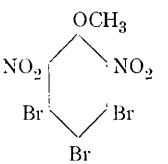
I



II



III



hervorgehen. Die Formel (I) erschien uns von vornherein als die wesentlich wahrscheinlichere. Daß unser neues Tribromphenol

[1] XV. Mitteilung: M. Kohn und A. Rosenfeld, Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole. Monatshefte f. Chemie, 1925.

M. Kohn und A. Fink, Monatshefte f. Chemie, *44*, 188 u. f. (1923).

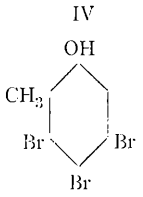
[3] Chemisches Zentralblatt, 1908, I., 724.

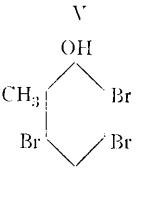
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wirklich das 1-Oxy-3, 4, 5-Tribrombenzol (I) ist, steht jedoch außer jedem Zweifel, da das andere Tribromphenol (II), das 1-Oxy-3, 5, 6-Tribrombenzol, Bamberger und Kraus[1] im Jahre 1906 beschrieben haben und letzteres ganz andere Eigenschaften als unser Tribromphenol besitzt.

Der Methyläther des neuen Tribromphenols, das 1-Methoxy-3, 4, 5-Tribrombenzol, gibt bei der Nitrierung das 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dinitroanisol (III). Das isomere 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-Dinitroanisol entsteht nach den Beobachtungen von M. Kohn und S. Straßmann bei der Nitrierung des gewöhnlichen Tribromanisols mit Salpeter-Schwefelsäure.

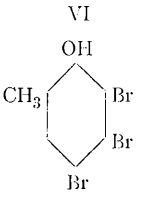
Das 4, 6-Dibrom-*o*-Kresol (1-Methyl-2-Oxy-4, 6-Dibrombenzol welches, wie in der IV Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und M. Jawetz[2] dargelegt worden ist, bei der Entbromungsreaktion des Tetrabrom-*o*-Kresols mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht, gibt bei vorsichtiger Bromierung ein neues Tribrom-*o*-Kresol vom F. P. 106° Es kann aus dem 4, 6-Dibrom-*o*-Kresol durch Eintritt eines Bromatoms, eines der beiden bisher unbekannten Tribrom-*o*-Kresole, das 1-Methyl-2-Oxy-4, 5, 6-Tribrombenzol (IV) oder das 1-Methyl-2-Oxy-3, 4, 6-Tribrombenzol (V) entstehen.

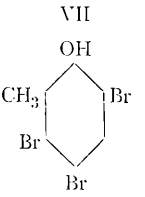




In Analogie zu unserem neuen Tribromphenol müssen wir unser neues Tribrom-*o*-Kresol als das 1-Methyl-2-Oxy-4, 5, 6-Tribrombenzol (IV) auffassen. Wir behalten uns übrigens vor, in einer späteren Mitteilung einen einwandfreien Nachweis hiefür zu erbringen.

In der Literatur finden sich bisher zwei Tribrom-*o*-Kresole, das 1-Methyl-2-Oxy-3, 4, 5-Tribrombenzol (VI) und das 1-Methyl-2-Oxy-3, 5, 6-Tribrombenzol (VII) beschrieben. Ersteres ist von Zincke





[1] Berliner Berichte, *39*, 4251 (1906).
Monatshefte f. Chemie, *44*, 204 f. (1923).

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

und Hedenström[1], letzteres von Zincke und Janney[2] dargestellt worden. Zincke und Janney äußern sich in ihrer Abhandlung:

»Weitere Tribrom-*o*-Kresole dürften vorläufig nicht leicht zugänglich sein.«

3, 4, 5-Tribromphenol (I).

25 *g* (1 Mol) symmetrisches Dibromphenol vom Siedepunkt 275 bis 277° werden in 120 *g* Eisessig gelöst. Man trägt in kleinen Anteilen unter ständiger Kühlung und Umrühren ein Gemisch von 5 *cm*³ Brom (das ist etwas weniger als 1 Mol, um die eventuelle Entstehung höher bromierter Produkte zu vermeiden) und 24 *cm*³ Eisessig ein. Man läßt eine Stunde stehen, gießt dann in zirka einen Liter kaltes Wasser und verrührt gründlich. Die Flüssigkeit trübt sich, während am Boden ein bräunlich gefärbtes Öl sich ansammelt. Nach 24 Stunden hat sich die über dem Öl stehende Flüssigkeit geklärt und das Öl ist krystallinisch erstarrt. Man saugt die feste Substanz ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum.

Für die Analyse wird das Tribromphenol durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt und schmilzt im vakuumtrockenen Zustand bei 129°

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0·1669 *g* Substanz lieferten 0·1356 *g* CO_2 und 0·0173 *g* H_2O.
III. 0·1760 *g* bei der Cariusbestimmung 0·3013 *g* AgBr.

Ber. für $C_6H_3OBr_3$: C 21 H 0·90%, Br 72·45%.
Gef.: I. C 22·16%, H 1·15%; III. Br 72·85%.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, das neue Tribromphenol krystallographisch zu untersuchen und teilte über die Krystallform desselben folgendes mit:

Durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von Benzol mit etwas Ligroin erhält man kurzsäulige oder dicktafelige Krystalle mit ziemlich starker Doppelbrechung und rhomboidischen Umrissen. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Längskante auf der größeren Tafelfläche zirka 7° im stumpfen Winkel, auf der schmäleren zirka 11° im spitzen Winkel. Durch die erstere ist im konvergenten Lichte ein an die optische Normale erinnerndes Bild zu sehen. Beim Zerdrücken erhält man auch Spaltblättchen, durch die man einen sehr kleinen Achsenwinkel um die negative Bissektrix, die schief auf der Fläche steht, beobachten kann, leider ohne äußere krystallographische Begrenzung. Die Substanz gibt sich somit als triklin zu erkennen, was auch mit den Messungen übereinstimmt. Entwickelt sind die Flächen *b* (010), *a* (100), *m* (110), *n* ($\bar{1}10$), *e* ($\bar{1}01$), *q* (011), *r* ($0\bar{1}1$), *s* (052) und *g* ($10\cdot1\cdot2$), letztere je einmal beobachtet. Träger der Kombination sind *b*, *a* und *q*, *e* ist seltener ausgebildet, ist aber jene Spaltfläche, durch welche die spitze Bissektrix zu beobachten ist, *n* ist meist nur mit einer Fläche vertreten. *b* getäfelt, *b'* zeigt Vicinalbildung und Wachstumshügel.

---

[1] Annalen, *350*, 279 (1907).
[2] Annalen, *398*, 354 (1913).

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

Eine zweite Spaltbarkeit scheint nach a zu gehen.

Charakteristisch sind die Zwillingsbildungen: außer solchen nach b wurden häufiger als diese Zwillinge beobachtet, bei denen a des zweiten Individuums nahezu parallel b des ersten liegt, die Reflexe sind jedoch nicht so gut, daß man zwischen den drei vorhandenen Möglichkeiten entscheiden könnte: Zwillingsebene ist n, die Normale zu m oder eine den Winkel a b halbierende Ebene. Da weder die Flächen von m an beiden Individuen, noch a und b genau zusammenfielen, so wäre der erste Fall der wahrscheinlichste, doch müßte dann die Differenz bei den Reflexen von m, beziehungsweise $\overline{m}$ eine größere sein.

Jedenfalls wird dadurch die Annäherung tetragonale, vielleicht sogar reguläre Symmetrie erhöht.

Gleichwohl scheinen die Krystalle der niedrigsten Symmetrieklasse (triklin pedial) anzugehören.

Die Elemente sind folgende:

$a : b : c = 1 \cdot 02372 : 1 : 0 \cdot 50166$, $\alpha = 100° 48' 48''$, $\beta = 103° 13' 48''$ $\gamma = 90° 56' 44''$, $p_0 = 0 \cdot 48139$, $q_0 = 0 \cdot 48840$, $\lambda = 78° 39' 42''$, $\mu = 76° 20' 09''$ $\Gamma'' = 86° 26' 12''$.

Die topischen Parameter sind $\chi = 6 \cdot 4396$, $\psi = 6 \cdot 2904$, $\omega = 3 \cdot 1557$, $D = 2 \cdot 7125$, $\Gamma = 121 \cdot 99$.

3, 4, 5-Tribromphenol.

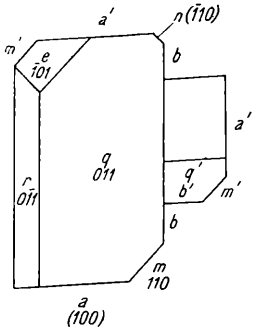
Bbe.	Symb.	Anz. d. Fl.	Beobachtet φ	Beobachtet ϱ	Gerechnet φ	Gerechnet ϱ
b	010	21	0	89° 59	0°	90 00
	100		86 26·2	89	86° 26·2	90 —
	110	18	42 49·8	89 54	42 49·8	90 —
	$\bar{1}10$		—46 16·5	90 40	—46 $20\frac{1}{2}$	90 —
	$\bar{1}01$	3	05·1	17 48·3	—56	17 44·9
q	011	12	18 07	37 $01\frac{1}{2}$	18 $08\frac{1}{2}$	37 $03\frac{1}{2}$
	$0\bar{1}1$	8	142 05·1	21 06·3	142 16	21 $05\frac{1}{2}$
	052	1	9 07	54 41	8 59·0	56 22
	102	1	03	70 26	19·3	70 28·8

Gerechnete Kantenwinkel.

		50·4			.69 10
		..87 20·2			....83 03·9
		33·6			.38 16·1
q		..56 47·6	q		..35 41·6
q		07·3	b		..80
q		74	b		.34 40·1
q		.55° 03·6			..80 23·6
b'		73 25·6	b		....78 04·3
		..78 23·4			20 43

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

Auffallend ist der niedere Symmetriegrad, der sich nicht erklären läßt, wenn man die Atome im Raumgitter so verteilt denkt, wie sie der gewöhnlichen Konstitutionsformel entsprechen würden. Dies ist um so auffallender, als das entsprechende Tribromtoluol nach Jaeger[1] tetragonal krystallisiert, wo doch durch die Lagerung drei H-Atome der Methylgruppe eher eine Asymmetrie zustande kommen könnte. Man müßte annehmen, daß die beiden Valenzen des O nicht durch diametral gegenüberliegende Atome oder Atomgruppen gebunden werden, oder es müßte das Molekül als Ganzes die Raumgitterpunkte eines triklinen Raumgitters besetzen. Bemerkenswert ist immerhin die Ähnlichkeit, trotz stark verschiedener Symmetrie der beiden Verbindungen, die sich auch in den topischen Parametern ($\chi = \psi : \omega = 7 \cdot 0171 \quad 2 \cdot 5507$) ausprägt, man hätte eine Zunahme von χ und ψ, eine Abnahme von ω beim Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Methylgruppe zu konstatieren, unter gleichzeitiger Änderung der Symmetrie. Ob das tetragonale Toluol nicht als aus verzwillingten triklinen Gittern aufgebaut zu denken ist, wäre ebenfalls in Betracht zu ziehen.



3, 4, 5-Tribromphenol.

Obige Figur gibt das Kopfbild eines Zwillings wieder.

Methyläther des 3, 4, 5-Tribromphenols.

Rohes Tribromphenol wird in 20prozentiger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche kräftig geschüttelt. Man erhält eine krystallinische Ausscheidung des Methylierungsproduktes. Der Inhalt der Flasche wird in einen Kolben entleert und auf dem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Wenn notwendig, gibt man noch Natronlauge dazu, bis zur stark alkalischen Reaktion. Man läßt erkalten, worauf die Substanz erstarrt, saugt dann ab und wäscht mit Wasser gründlich nach. Der Methyläther löst sich in wenig siedendem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung entsteht ein rein weißer Brei prismatischer Krystalle, die sich bisweilen zu radial angeordneten Drusen vereinigen. Der Schmelzpunkt ist 91 bis 94° Die Substanz destilliert unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt bei 300 bis 310°, ähnlich dem gewöhnlichen Tribromanisol, welches nach den Beobachtungen von M. Kohn und A. Fink[2] ebenfalls unzersetzt destilliert.

[1] Zeitschr. f. Kryst., *38*, 573.

[2] Monatshefte für Chemi *44*, 192 (1923).

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

0·1905 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·3119 *g* AgBr.

Ber. für $C_7H_5OBr_3$: Br 69·56%.

Gef.: Br 69·68%.

3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dinitroanisol (III).

10 *g* des reinen Methyläthers werden unter ständigem Umrühren in kleinen Anteilen in 50 cm^3 stärkster rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Kälte nicht vollkommen, man erwärmt gelinde, bis gerade Lösung erfolgt ist. Sodann kühlt man die Lösung ab und gießt unter Umrühren in zirka 1 Liter Wasser, worauf das Dinitroderivat sich krystallinisch abscheidet. Die Reinigung der Substanz erfolgt durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Tribromdinitroanisol bildet dann kleine Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch (12·5 *g* F. P. 127°

I. 5·475 *mg* Substanz lieferten 0·348 cm^3 N, bei $B = 710$ *mm*, $t = 18°$ über 50%iger KOH.

II. 5·270 *mg* Substanz lieferten 0·319 cm^3 N, bei $B = 710$ *mm*, $t = 19°$ über 50%iger KOH.

Ber. für $C_7H_3O_5N_2Br_3$: N 6·43%.

Gef. I.: N 6·96%; II. N 6·61%.

4, 5, 6-Tribrom-*o*-Kresol (IV).

(1-Methyl-2-Oxy-4, 5, 6-Tribrombenzol.)

26 *g* Dibrom-*o*-Kresol vom Siedepunkt 283 bis 286° (unkorr.) werden in 100 *g* Eisessig gelöst. Man setzt unter Umrühren und Kühlung in kleinen Anteilen 5 cm^3 Brom (das ist etwas weniger als 1 Mol, verdünnt mit dem vierfachen Volum Eisessig, zu. Man läßt das Gemisch eine Stunde stehen, gießt sodann in kaltes Wasser, worauf ein bräunlich gefärbtes Öl ausfällt, das in der Regel in einer weiteren Stunde zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Man saugt die Flüssigkeit ab, trocknet das Rohprodukt, welches sich in Petroläther schwer, in Ligroin etwas leichter löst, im Vakuum und krystallisiert aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther (1:2) um. Nach dem Erkalten der heißen Lösung scheiden sich sehr langsam schön ausgebildete, dicke Nadeln aus, welche ganz schwach lichtbraun gefärbt sind. F P. 106° Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu theoretisch.

Die Analyse der Substanz ergab:

0·1816 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·2975 *g* AgBr.

Ber. für $C_7H_5OBr_3$: B 69·56%.

Gef.: Br 69·71%.

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

4, 5, 6-Tribrom-*o*-Kresol-Methyläther (1-Methyl-2-Methoxy-4, 5, 6-Tribrombenzol).

Rohes Tribrom-*o*-Kresol (IV) wird in 20%iger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer gut schließenden Stöpselflasche stark geschüttelt. Man erhält in reichlichen Mengen eine krystallinische Ausscheidung des Methyläthers. Der Inhalt der Flasche wird in einen Kolben entleert und weiter in der gleichen Weise behandelt, wie es im Vorangehenden bei der Methylierung des neuen Tribromphenols dargelegt wurde. Das Umkrystallisieren der Substanz erfolgt ohne bedeutende Verluste aus Alkohol. Die reine Substanz macht den Eindruck einer blätterigen Krystallmasse, unter dem Mikroskop aber sieht man sehr dünne Stäbchen, welche bei 105° schmelzen und unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt bei 320° (unkorr.) destillieren.

1876 *g* Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·2944 *g* AgBr.

Ber. für $C_8H_7OBr_3$: Br 66·80%.

Gef.: Br 66·78%.

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, Soltész Gaspar

Artikel/Article: Über ein neues Tribromphenol, das 1-Oxy- 3,4,5-Tribrombenzol, und ein neues Tribrom-o-Kresol, das 1-Methyl-2-Oxy-4 ,5 ,6-Tribrombenzol. XVI. Mitteilung über Bromphenole. 245-251