

Über gebromte Hydrochinon- und Toluhydrochinonäther

(XXXVII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

MORITZ KOHN und L. STEINER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie, ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus der Van 't Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

Die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers hat BENEDIKT¹ vor 50 Jahren in Eisessiglösung ausgeführt. Sein Bromierungsprodukt war ein Dibromhydrochinonmonomethyläther. BENEDIKT gibt für seinen Dibromhydrochinonmonomethyläther weder einen Schmelzpunkt noch Analysenzahlen an. Die Bromierung nach BENEDIKT'S Angaben haben M. KOHN und L. W. GUTTMANN² vor sieben Jahren im hiesigen Laboratorium wiederholt. Sie haben gefunden, daß sich das Bromierungsprodukt nicht gut reinigen läßt. Das Rohprodukt wurde von ihnen mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, wobei der 2,5-Dibromhydrochinon-dimethyläther (II) erhalten wurde. KOHN und GUTTMANN kamen daher zu dem Schlusse, daß das nach BENEDIKT'S Angaben dargestellte Bromierungsprodukt jedenfalls den 2,5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) enthalten müsse.

Später hat sich im hiesigen Laboratorium J. J. SUSZMANN³ ebenfalls mit der Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers beschäftigt. Er hat die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff mit 2 Mol Brom vorgenommen und konnte nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig ein Präparat vom Schmelzpunkt 70° gewinnen, welches vollständig analysiert wurde und dabei auf einen Dibromhydrochinonmonomethyläther stimmende Zahlen ergab. Wir haben nach J. J. SUSZMANN'S Vorschrift gearbeitet und sein Bromierungsprodukt

¹ Monatsh. Chem. 1, 1880, S. 368, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 89, 1880, S. 368.

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 574 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 574 u. f.

³ Dissertation, WIEN 1926.

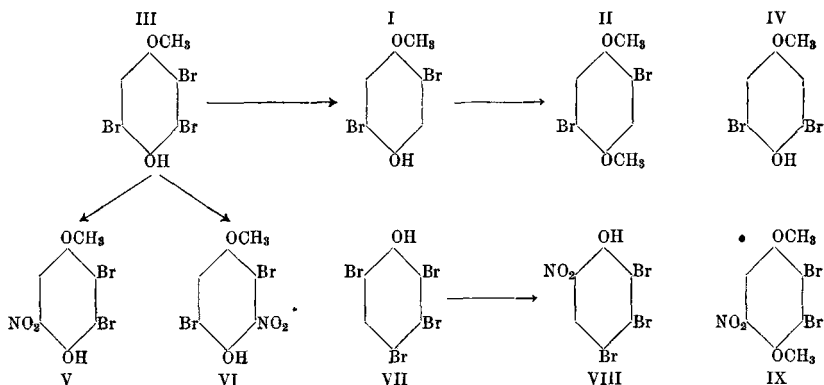
azetyliert. Das Azetat schmilzt bei 86° und lieferte bei der Analyse die für das Azetat des Dibromhydrochinonmonomethyläthers stimmenden Zahlen.

Die Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers⁴ mit überschüssigem Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels haben M. KOHN und S. GRÜN⁵ vorgenommen. Sie sind dabei zum Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) gelangt. Auf Grund der im hiesigen Laboratorium bei der Entbromung gebromter Phenole mit Zinkstaub und Eisessig gemachten Beobachtungen konnten wir hoffen, daß der Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) bei der Entbromung mit Zinkstaub und Eisessig einen Dibromhydrochinonmonomethyläther liefern werde. Diese Mutmaßung hat sich erfüllt. Man erhält beim Kochen des Tribromhydrochinonmonomethyläthers (III) mit Zinkstaub und Eisessig eine prächtig kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 113° , deren vollständige Analysen auf einen Dibromhydrochinonmonomethyläther stimmten. Da die Substanz vom Schmelzpunkt 113° bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat glatt den 2, 5-Dibromhydrochinondimethyläther (II) liefert, muß sie der reine 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) sein. Der nach BENEDIKT⁸ Vorschrift in Eisessiglösung und nach den Angaben von J. J. SUSZMANN in Tetrachlorkohlenstofflösung dargestellte Dibromhydrochinonmonomethyläther wird wahrscheinlich ein Gemenge der beiden isomeren Dibromhydrochinonmonomethyläther (I und IV) vorstellen. Es erscheint als gesichertes Ergebnis unserer Versuche, daß reiner 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther (I) nur durch Entbromung der Tribromverbindung (III) darstellbar ist. Übrigens kann der Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) auch entbromt werden, wenn man ihn mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid kocht. Man erhält ein Azetylderivat vom Schmelzpunkte 89° , dessen Analyse lehrt, daß ein Bromatom bei der Azetylierung gleichzeitig ausgetreten ist. Es liegt demnach der azetylierte 2, 5-Dibromhydrochinonmonomethyläther vor. Dem Schmelzpunkte nach unterscheidet sich das genannte Azetylderivat nicht viel von dem Azetylderivat des Tribromhydrochinonmonomethyläthers, welches nach unseren Beobachtungen bei 91° schmilzt.

⁴ Im Versuchsteil ist eine verbesserte Darstellungsmethode des Hydrochinonmonomethyläthers beschrieben.

⁵ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 665, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 665.

In der Arbeit von M. KOHN und S. GRÜN⁶ ist über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) berichtet worden. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure wird ein zum Hydroxyl orthoständiges Bromatom gegen eine Nitrogruppe ausgetauscht und ein Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther (V oder VI) gebildet.



Die Formel (V) ist die viel wahrscheinlichere, denn das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol (VII) tauscht bei der Einwirkung von salpetriger Säure, wie M. KOHN und J. J. SUSZMANN⁷ angeben, auch das freistehende, in der 6-Stellung befindliche, einem zweiten Bromatom nicht benachbarte Bromatom gegen eine Nitrogruppe aus, indem das 2, 3, 4-Tribrom-6-nitrophenol entsteht (VIII). Das Silbersalz des KOHN-GRÜNSCHEN Dibromnitrohydrochinonmonomethyläthers (V) wurde von uns durch Umsetzung mit Jodmethyl in den Nitrodibromhydrochinondimethyläther (IX) verwandelt.

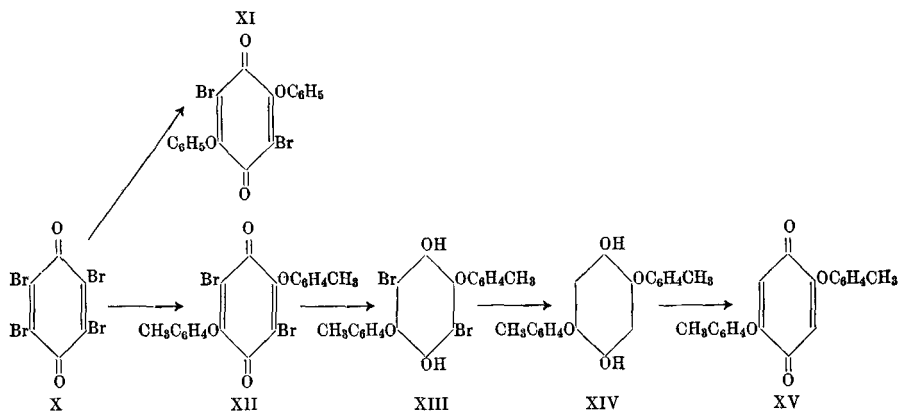
Wir haben ferner den Hydrochinondimethyläther (1 Mol) der Einwirkung von 1 Mol Phosphorpentabromid bei Wasserbadtemperatur unterworfen. Wir haben dabei neben einem festen, durch Destillation und Abkühlung abtrennbaren, bei 147° schmelzenden Produkt (dem 2, 5-Dibromhydrochinondimethyläther II) eine bei 253—260° (unkorr.) siedende Flüssigkeit gewonnen. Ihrem Siedepunkte nach ist die flüssige Fraktion zweifellos identisch mit dem von NOELTING und WERNER⁸ entdeckten Monobromhydrochinondimethyläther.

⁶ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 666, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 666.

⁷ Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 575 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 575 u. f.

⁸ Ber. D. ch. G. 23, S. 3250, fanden den Siedepunkt bei 262—265° (korr.).

Von M. KOHN und J. J. SUSZMANN⁹ wurde beobachtet, daß der von JACKSON und GRINDLEY¹⁰ entdeckte, bei der Einwirkung von Alkaliphenolaten auf Bromanil (X) entstehende Bromanilsäurediphenyläther (XI) sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig vollständig entbromen läßt.



Wir haben zunächst untersucht, ob sich für die Umsetzung mit Bromanil (X) auch Homologe des Phenols eignen. Wir haben festgestellt, daß eine glatte Umsetzung mit Parakresolaten erfolgt. Das Reaktionsprodukt aus Bromanil und Parakresolaten ist der Bromanilsäurediparakresyläther (XII).

Wir haben letzteren (XII) mit Eisessig und Zinkstaub anhaltend gekocht. Der Bromanilsäure-2,5-diparakresyläther wird zuerst zum 2,5-Diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxy-3,6-dibrombenzols (XIII) und letzteres durch vollständige Entbromung zum 2,5-Diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols (XIV) reduziert. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt XIV ein gelbes Chinon, den 2,5-Diparakresyläther des 2,5-Dioxychinons (XV). Wir haben ferner das halogenfreie Hydrochinon (XIV) mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und so den 1,4-Dimethyläther-2,5-diparakresyläther des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols erhalten.

SARAUW¹¹ hat beobachtet, daß Bromanil (X) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig Tetrabromhydrochinon gibt. Bei Einhaltung der SARAUWSCHEN Angaben kann man aus dem Tribromtoluchinon (XVI) den Tribromtoluhydrochinondimethyläther

⁹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 204, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 204.

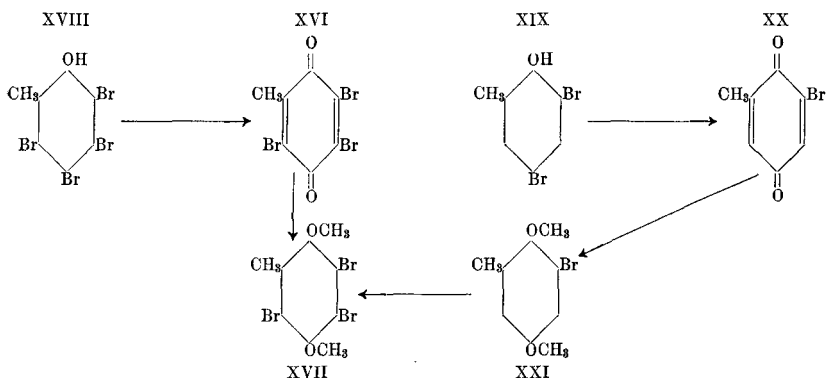
¹⁰ JACKSON und GRINDLEY, Am. Chem. J. 17, S. 651.

¹¹ Ann. 209, S. 124.

(XVII) gewinnen. Nach dem Kochen des Tribromtoluchinons (XVI) mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig liefert das Rohprodukt bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat den Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII). Wir haben für diese Versuche Orthokresol als Ausgangsmaterial benützt, letzteres mit Brom in Gegenwart von Eisen in Tetrabromorthokresol (XVIII) verwandelt und durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure das Tetrabromorthokresol in Tribromtoluchinon (XVI) übergeführt.

Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII) ist übrigens auch auf folgendem Wege zugänglich:

Durch Bromierung des Orthokresols in Eisessig entsteht das gewöhnliche Dibromorthokresol (XIX) (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol). Die Oxydation des Dibromorthokresols (XIX) nach Angaben von KEHRMANN¹² mit Chromsäure und Eisessig führt zum Bromtoluchinon (XX) (6-Brom-2-methylbenzochinon-1, 4). Das Chinon wird durch Reduktion mit schwefliger Säure in das Hydro-



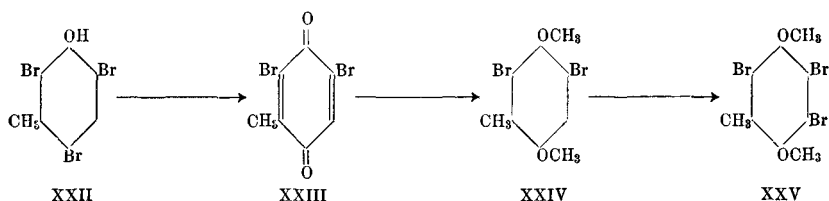
chinon verwandelt, welches bei der Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat zu dem flüssigen, bei 258—260° siedenden Bromtoluhydrochinon-dimethyläther (3-Brom-2, 5-dimethoxy-1-methylbenzol (XXI) führt. Beim Übergießen des letzteren mit Brom entsteht der Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XVII).

Ausgehend vom Metakresol kann man zum Dibromtoluochinon-dimethyläther (XXIV) (4,6-Dibrom-2, 5-dimethoxy-1-methylbenzol) gelangen. Das Tribrommetakresol (XXII) ist durch Chromsäure nach CLAUS und HIRSCH¹³ zum Dibromtoluchinon (XXIII) (3, 5-Dibrom-2-methyl-1, 4-benzochinon) oxydierbar.

¹² Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 2023.

¹³ J. prakt. Chem. (2), 39, S. 60.

Durch Reduktion des Chinons wird das Hydrochinon gewonnen. Daraus erhält man durch Methylieren mit Kali und Dimethylsulfat den bei 300° siedenden, bei 73° schmelzenden Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) (4, 6-Dibrom-2, 5-di-



methoxy-1-methylbenzol). Beim Übergießen mit Brom gibt Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) den Tribromtoluhydrochinondimethyläther (XXV).

Darstellung des Hydrochinonmonomethyläthers.

Wenn man nach der Vorschrift von M. KOHN und L. W. GUTTMANN¹⁴ arbeitet, so dauert das Abblasen des bei jeder Bereitung gebildeten Hydrochinondimethyläthers mit Wasserdampf sehr lange. Hingegen hat sich der folgende wesentlich abgekürzte Weg stets gut bewährt:

Zu 27.5 g Hydrochinon werden 166 cm³ Natronlauge (15%) und 24 cm³ Dimethylsulfat gegeben und in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nachher wird in einem Kolben unter Rückflußkühlung aufgeköcht und unter Rückflußkühlung vollständig erkalten gelassen. Man gießt in ein Becherglas, läßt über Nacht stehen und saugt den ausgeschiedenen Hydrochinondimethyläther ab. Das Filtrat säuert man mit Schwefelsäure an und läßt in einer Kältemischung stehen, wobei sich der Hydrochinonmonomethyläther neben anorganischen Salzen ausscheidet. Nach dem Absaugen nimmt man mit Äther auf und entfernt die ungelöst gebliebenen Salze durch Filtrieren; dann trocknet man die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert den erhaltenen Hydrochinonmonomethyläther. Siedepunkt 242—250° (unkorr.). Der auf diese Weise erhaltene Hydrochinonmonomethyläther erweist sich nach seinem Siedepunkt als rein.

¹⁴ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 581, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 581.

Noch weitere, allerdings nur mehr kleinere Anteile können gewonnen werden, wenn man die saure Flüssigkeit (das nach dem Absaugen des Hydrochinonmonomethyläthers gewonnene Filtrat) mit Äther wiederholt extrahiert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers, welcher ein Gemenge von Hydrochinonmonomethyläther und Hydrochinon ist, wird unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei fängt man bis etwa 260° alles auf. Diese Fraktion rührt man mit Benzol an und läßt verkorkt bis zum völligen Absitzen des Hydrochinons über Nacht stehen. Man saugt das auskristallisierte Hydrochinon ab, verjagt das Benzol und destilliert den Rückstand bei gewöhnlichem Druck, wobei man wiederum eine kleine Menge Hydrochinonmonomethyläther gewinnt.

Dibromhydrochinonmonomethyläther¹⁵.

(Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers in Tetrachlorkohlenstofflösung.)

Man löst 12.5 g Hydrochinonmonomethyläther in einem Weithalskolben in Tetrachlorkohlenstoff auf und läßt unter Kühlung aus einem Tropftrichter 11 cm³ (2 Mol) Brom, welches mit 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gemischt ist, langsam zufließen. Nachdem die Reaktion beendet ist, leert man den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale um und dampft auf dem siedenden Wasserbad fast zur Trockene ein. Der beim Erkalten kristallinisch erstarrte Rückstand wird aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die ausfallenden kurzen Nadeln schmelzen bei 70° .

I.	4.978 mg	Substanz	lieferten	5.335 mg	CO ₂	und	0.91 mg	H ₂ O
II.	0.2709 g	„	„	nach ZEISEL	0.2196 g	AgJ		
III.	0.2829 g	„	„		0.3805 g	AgBr		
IV.	0.3420 g	„	„		0.4576 g	AgBr.		

Gef.: I. C 29.24, H 2.04; II. OCH₃ 10.7; III. Br 57.2; IV. Br 56.92%.
Ber. für C₇H₆O₂Br₂: C 29.81, H 2.14, OCH₃ 11, Br 56.7%.

Roher, durch die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff gewonnener Dibromhydrochinonmonomethyläther wird mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden im

¹⁵ An der Bearbeitung des experimentellen Teiles dieser Abhandlung haben auch die Herren J. J. SUSZMANN und H. KARLIN sowie Frau FANNY RABINOWITSCH mitgewirkt.

Ölbade unter Rückflußkühlung gekocht. Nachher kühlt man den Kolbeninhalt ab, gießt in Wasser, filtriert das nach einigen Stunden erstarrte Produkt ab, trocknet scharf über Schwefelsäure im Vakuum und kristallisiert unter Zugabe von Tierkohle aus Ligroin um. Die Prismen schmelzen bei 86° .

4·673 mg Substanz lieferten 5·770 mg CO_2 und 1·08 mg H_2O .

Gef.: C 33·66, H 2·5%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$: C 33·3, H 2·5%.

Reduzierende Azetylierung des Tribromhydrochinonmonomethyläthers (III).

10 g roher Tribromhydrochinonmonomethyläther, dargestellt nach M. KOHN und S. GRÜN¹⁶, werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 2—3 cm³ Eisessig in einem Weithalskolben übergossen. Dann gibt man 10 g Zinkstaub dazu, verbindet mit einem Rückflußkühler, schüttelt gut um und erhitzt im Ölbade drei Viertel bis eine Stunde lang bei ruhigem Sieden. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter in Wasser und wäscht den Filterrückstand mit wenig Eisessig nach. Das ausgeschiedene Öl wird über Nacht fest. Man kristallisiert zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin um. Die Prismen schmelzen bei 89° .

I. 4·978 mg Substanz lieferten 6·100 mg CO_2 und 1·25 mg H_2O

II. 3·550 mg " " 1·763 mg Br.

Gef.: I. C 33·41, H 2·79; II. Br 49·62%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$: C 33·3, H 2·5, Br 49·4%.

Azetylderivat des Tribromhydrochinonmonomethyläthers.

Tribromhydrochinonmonomethyläther wird in einem Kolben mit der drei- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch unter Rückfluß eine Stunde lang bei Siedetemperatur erhalten. Man gießt in Wasser, läßt das ölige Rohprodukt erstarren und saugt ab. Die aus Alkohol umkristallisierten Prismen schmelzen bei 91° .

¹⁶ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 665, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 665.

5·254 *mg* Substanz lieferten 5·155 *mg* CO₂ und 0·94 *mg* H₂O.

Gef.: C 26·76, H 1·9%.

Ber. für C₉H₇O₃Br₃: C 26·79, H 1·73%.

2, 5 - Dibromhydrochinonmonomethyläther (I).

25 *g* Tribromhydrochinonmonomethyläther (III) werden in einem Kolben mit der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und mit 25 *g* Zinkstaub versetzt. Man kocht unter Rückfluß eine Viertelstunde, gießt dann den Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter und läßt das Filtrat in Wasser einlaufen; die nach einiger Zeit sich ausscheidenden schönen weißen Nadeln saugt man ab, trocknet über Schwefelsäure im Vakuum und kristallisiert aus Ligroin um. Die prismatischen Nadeln haben einen Schmelzpunkt von 113°.

I. 4·600 *mg* Substanz lieferten 5·070 *mg* CO₂ und 0·93 *mg* H₂O.

II. 3·240 *mg* „ „ 1·824 *mg* Br

III. 0·2854 *g* „ „ nach ZEISEL 0·2436 *g* AgJ.

Gef.: I. C 30·06, H 2·24; II. Br 56·29; III. OCH₃ 11·27%.

Ber. für C₇H₆O₂Br₂: C 29·78, H 2·12, Br 56·74, OCH₃ 10·99%.

Der reine Dibromhydrochinonmonomethyläther (F. P. 113°) liefert ein in kaltem Wasser schwer lösliches Kalisalz, während das Natronsalz in Wasser leicht löslich ist. Daher haben wir mit Natronlauge und Dimethylsulfat methyliert. Nach kurzem Stehen saugt man das Methylierungsprodukt ab und kristallisiert es aus Eisessig um. F. P. 149°.

0·2508 *g* Substanz lieferten nach ZEISEL 0·3995 *g* AgJ.

Gef.: OCH₃ 21·04%.

Ber. für C₈H₈O₂Br₂: OCH₃ 20·9%.

Nitrodibromhydrochinondimethyläther (IX).

Der Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther, dargestellt nach M. KOHN und S. GRÜN¹⁷ (1 Mol), wird in einer Reibschale mit 1 Mol 20%iger Kalilauge gründlich verrieben. Das ausge-

¹⁷ A. a. O.

schiedene Kalisalz wird abgesaugt und in Wasser unter Aufkochen gelöst. Man läßt dann erkalten und filtriert neuerdings. Zum Filtrat gibt man eine Lösung von Silbernitrat, bis keine Fällung mehr entsteht. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird der anfangs flockige Niederschlag dichter, man läßt erkalten, saugt ab und trocknet auf einem Tonteller. Das trockene pulverige Silbersalz wird in einer Reibschale mit Methylalkohol verrührt und mit Jodmethyl unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht, bis die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber vollständig ist. Nachher destilliert man das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol ab. Der trockene Kolbeninhalt wird mit siedendem Alkohol einige Male extrahiert; die alkoholische Lösung trennt man durch Filtrieren vom Jodsilber, fällt das Filtrat mit Wasser und saugt den Niederschlag ab. Um den nicht umgesetzten Nitrodibromhydrochinonmonomethyläther zu entfernen, extrahiert man mit einer 3%igen Kalilauge. Der auf diese Weise fast rein erhaltene Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Die lichtgelben prismatischen Nadeln schmelzen bei 159°.

I. 4·909 mg Substanz lieferten 5·115 mg CO₂ und 0·87 mg H₂O
 II. 4·128 mg „ „ 0·137 cm³ N bei 21° und 764 mm.

Gef.: I. C 28·41, H 1·97; II. N 3·88%.

Ber. für C₈H₇O₄Br₂N: C 28·1, H 2·05, N 4·1%.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf den Hydrochinondimethyläther.

Zu 1 Mol Hydrochinondimethyläther gibt man in einem trockenen Kolben 1 Mol gepulvertes Phosphorpentabromid, schüttelt gut um und läßt mit einem aufgesetzten Steigrohr auf einem siedenden Wasserbade so lange stehen, bis sich der Kolbeninhalt verflüssigt hat. Dann gießt man in kaltes Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung einige Male mit Wasser nach, darauf mit Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Die bei 253—260° erhaltene Fraktion läßt man längere Zeit bei Winterkälte stehen, wobei sich ein fester Körper ausscheidet, welcher aus Eisessig umkristallisiert wird. F. P. 147°. Seinem Schmelzpunkte nach ist der feste Körper zweifellos der 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther,

während die flüssige Fraktion (253—260°) der Monobromhydrochinondimethyläther¹⁸ ist.

3, 6-Di-*p*-kresoxychinon (XV).

Zu 20 g fein gepulvertem Bromanil (1 Mol), suspendiert in 50 cm³ Wasser, wird eine Kaliumkresolatlösung (2 Mol) (dargestellt aus 12.5 g Parakresol, 6 g Ätzkali und 25 cm³ Wasser) in kleinen Anteilen gefügt, wobei sich das Gemisch schwarz färbt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird drei Viertelstunden auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der braunrot gewordene Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt. Er wird gereinigt, indem man ihn in einer Reibschale mit Eisessig gut verreibt, neuerlich absaugt und mit wenig Eisessig nachwäscht. So bekommt man ein rotes pulveriges Produkt. Völlig analysenrein wurde das 2, 5-Dibrom-3, 6-diparakresoxychinon (XII) nicht dargestellt. Als geeignetes Lösungsmittel wurde nach vielen Versuchen Tetralin erkannt. Aber auch bei Verwendung dieses Lösungsmittels waren die Verluste beim Umkristallisieren groß. Der auf diese Weise gereinigte Körper zeigte einen Zersetzungspunkt von 230° und lieferte noch keine scharf stimmenden Analysenzahlen.

20 g des rohen, roten, pulverigen Bromanilsäure-2, 5-diparakresyläthers (XII) werden mit der gleichen Menge Zinkstaub und der drei- bis vierfachen Menge Eisessig unter Rückflußkühlung zwei Stunden lang gekocht. Nachher gießt man durch ein Faltenfilter in ein Becherglas und verdünnt mit Wasser, wobei sich eine harzige Fällung ausscheidet. Man gießt das Wasser ab. Die Substanz wird wieder in Eisessig gelöst und zum Zwecke der vollständigen Dehalogenierung mit frischem Zinkstaub weitere fünf Stunden gekocht. Man filtriert in einen vollkommen trockenen Kolben, kühlt ein wenig ab, versetzt mit einigen Tropfen Wasser und oxydiert mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Essigsäure, bis ein Überschuß an Chromsäure mit Silbernitratlösung nachgewiesen werden kann. Auf 20 g Dibromdiparakresoxychinon, die als Ausgangsmaterial verwendet wurden, nimmt man etwa 5 g Chromsäureanhydrid. Sodann wird in Wasser gegossen und die Fällung nach kurzem Stehen abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig und Trocknen im Vakuum lag der Schmelzpunkt bei 212°. Tafeln von rhombischem Umriß.

¹⁸ NOELTING und WERNER, Ber. D. ch. G. 23, S. 3250.

5·401 *mg* Substanz lieferten 14·830 *mg* CO₂ und 2·49 *mg* H₂O.

Gef.: C 74·88, H 5·16%.

Ber. für C₂₀H₁₆O₄: C 75·0, H 5·0%.

3, 6 - Di - *p* - kresoxyhydrochinon (XIV).

20 *g* des analysenreinen Di-*p*-kresoxychinons werden mit Eisessig und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen und nachher mit Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene weiße kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmelzen die weißen Nadeln bei 186°.

4·978 *mg* Substanz lieferten 13·540 *mg* CO₂ und 2·62 *mg* H₂O.

Gef.: C 74·18, H 5·8%.

Ber. für C₂₀H₁₈O₄: C 74·5, H 5·5%.

5 *g* 2, 5-Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit 30 *g* Essigsäureanhydrid und wenig Zinkstaub in einem Kolben mit Rückflußkühlung drei Viertelstunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Es werden 2·3 *cm*³ Eisessig und frischer Zinkstaub zum Zwecke der vollständigen Entfärbung zugegeben und eine weitere halbe Stunde im Ölbad gekocht. Nach beendeter Reaktion gießt man durch ein Faltenfilter in Wasser, wobei sich ein weißer Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt wird. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man weiße, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

5·798 *mg* Substanz lieferten 15·030 *mg* CO₂ und 2·87 *mg* H₂O.

Gef.: C 70·69, H 5·49%.

Ber. für C₂₄H₂₂O₆: C 70·9, H 5·4%.

5 *g* 2, 5-Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit Benzoylchlorid und 15%iger Natronlauge übergossen und so lange in einer Stöpfselflasche geschüttelt, bis alles Benzoylchlorid verbraucht ist. Der ausgeschiedene feste Körper wird abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Der im Vakuum getrocknete Körper löst sich in heißem Benzol auf; beim Zusatz von wenig Alkohol scheiden sich weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 174° aus.

5·170 *mg* Substanz lieferten 14·565 *mg* CO₂ und 2·40 *mg* H₂O.

Gef.: C 76·83, H 5·19%.

Ber. für C₃₄H₂₆O₆: C 76·9, H 4·9%.

Dimethyläther des Di-*p*-kresoxyhydrochinons.

10 g Di-*p*-kresoxyhydrochinon werden mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge in einer Stöpselflasche übergossen und längere Zeit geschüttelt. Es scheidet sich ein fester Körper aus, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Der Äther wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt dann bei 120°.

5·179 mg Substanz lieferten 14·360 mg CO₂ und 3·11 mg H₂O.

Gef.: C 75·62, H 6·67%.

Ber. für C₂₂H₂₂O₄: C 75·4, H 6·28%.

Darstellung des Tribromtoluhydrochinondimethyläthers (XVII).

(Ausgehend vom Tetrabrom-*o*-kresol [XVIII].)

10 g des nach den Angaben von M. KOHN und F. RABINOWITSCH¹⁹ dargestellten Tetrabrom-*o*-kresols übergießt man in einem Kolben mit 50 cm³ rauchender Salpetersäure und erwärmt vorsichtig, bis die unter Aufkochen und Entwicklung brauner Dämpfe vor sich gehende Reaktion zu Ende ist. Man kühlt rasch ab und gießt in Eiswasser. Das ausgefallene rohe Tribromtoluchinon wird nach einigem Stehen fest. Die Substanz kristallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen vom F. P. 233°.

5 g umkristallisiertes Tribromtoluchinon werden in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 25 cm³ Eisessig gelöst, dann 10 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt, eine halbe Stunde gekocht und mit 20 cm³ starker, wässriger schwefeliger Säure zur Entfernung des Broms versetzt. Man kocht noch eine halbe Stunde, gießt in Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser gut nach. Das Reaktionsprodukt wird mit Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbade methyliert und aus Eisessig umkristallisiert. F. P. 163°.

I. 4·570 mg Substanz lieferten 4·570 mg CO₂ und 0·91 mg H₂O
II. 0·2167 g „ „ nach ZEISEL 0·2545 g AgJ.

¹⁹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 365 u. 366, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 365 u. 366.

Gef.: I. C 27·27, H 2·22; II. OCH_3 15·52%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$: C 27·76, H 2·31, OCH_3 15·96%.

Monobromtoluhydrochinondimethyläther
(3-Brom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol) (XXI).

Monobromtoluhydrochinondimethyläther stand von der Arbeit von M. KOHN und R. MARBERGER²⁰ als Rohprodukt noch zur Verfügung. Wir haben den rohen Körper destilliert. Siedepunkt 258—260° (unkorr.) bei einem Barometerstand von 759 mm.

In einer Porzellanschale übergießt man unter Rühren den Monobromtoluhydrochinondimethyläther mit überschüssigem Brom (3—4 Mol). Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffes kristallisiert man den Tribromtoluhydrochinondimethyläther aus Eisessig um. Die dünnen Prismen schmelzen bei 161°.

4·867 mg Substanz lieferten 4·990 mg CO_2 und 1·04 mg H_2O .

Gef.: C 27·94, H 2·39%.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$: C 27·77, H 2·31%.

Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV).
(4,6-Dibrom-2,5-dimethoxy-1-methylbenzol.)

In einem trockenen Kolben werden 50 g Metakresol mit dem achtfachen Volumen Eisessig versetzt. Dazu läßt man aus einem Tropftrichter 70 cm^3 Brom, in 70 cm^3 Eisessig gelöst, fließen. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt in kaltes Wasser und saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Um die Substanz wasserfrei zu erhalten, wird sie in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann rasch bei der Wasserleitung abgekühlt. Nunmehr kann von dem festgewordenen rohen Tribrom-*m*-kresol das anhaftende Wasser abgessen werden.

25 g des rohen Tribrommetakresols werden in 70%iger Essigsäure gelöst und zu der Lösung 8 g Chromsäureanhydrid hinzugefügt. Nun erhitzt man einige Zeit über freier Flamme, bis braune

²⁰ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 651 u. 658, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 651. u. 658.

Dämpfe entweichen und eine kleine in Wasser gegossene Probe grün gefärbt ist. Ist das der Fall, so gießt man in Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält das Dibromtoluochinon (XXIII) in Form gelber, blättriger Kristalle vom Schmelzpunkt 117—118°.

Man löst das Chinon in wenig Alkohol und fügt so lange konzentrierte wässrige schwefelige Säure hinzu, bis die Lösung beim Kochen unter Rückfluß nur noch ganz schwach gelb gefärbt ist. Dann gießt man durch ein Filter, läßt erkalten, bis sich das Dibromtoluhydrochinon in schönen weißen Nadeln ausgeschieden hat, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Aus dem Filtrat gewinnt man noch Substanz, indem man die wässrige Lösung stark mit Kochsalz sättigt und sodann ausäthert. Das rohe Hydrochinon wird in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%igem Kali übergossen und in der üblichen Weise durch Schütteln in der Kälte methyliert. Es scheidet sich ein weißer körniger Niederschlag aus. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser wird abgesaugt, zunächst mit 3%igem Kali, dann mit Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und schließlich destilliert. Siedepunkt 298—303° bei 748 mm. Der destillierte Dimethyläther bildet beim Umkristallisieren aus Alkohol kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkte 73°.

I. 0·2136 g Substanz lieferten nach BAUBIGNY u. CHAVANNE 0·2611 g AgBr
II. 0·2745 g „ „ „ ZEISEL 0·4094 g AgJ.

Gef.: I. Br 52·02; II. OCH₃ 19·70 %.

Ber. für C₉H₁₀O₂Br₂: Br 51·61, OCH₃ 20 %.

Man übergießt den Dibromtoluhydrochinondimethyläther (XXIV) mit überschüssigem Brom und gibt eine Spur Eisenpulver dazu. Die Ränder der Schale werden erwärmt, damit keine Feuchtigkeit hinzukommt. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, verjagt man das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade, verreibt den Rückstand mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach, extrahiert einige Male mit warmer 5%iger Lauge, saugt wiederum ab und kristallisiert aus wenig Alkohol um.

I. 4·902 mg Substanz lieferten 4·980 mg CO₂ und 1·03 mg H₂O
II. 3·566 mg „ „ 2·200 mg Br
III. 0·2435 g „ „ nach BAUBIGNY u. CHAVANNE 0·3504 g AgBr.

Gef.: I. C 27·70, H 2·35; II. Br 61·70; III. Br 61·23%.

Ber. für $C_9H_9O_2Br_3$: C 27·77, H 2·33, Br 61·66%.

Die Substanz stellt Prismen dar, die bei 159° schmelzen.

Auch diese Arbeit ist durch eine Subvention aus der van't-Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam ermöglicht worden, wofür wir unseren ehrerbietigsten Dank zum Ausdruck bringen.
