

Das Verhalten des Tribromphenols zu Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid

von

M. Kohn und N. L. Müller.

Aus dem I. und II. chemischen Institute der Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1909.)

Die bisherigen Beobachtungen rechtfertigen die Behauptung, daß die Reaktion von Friedel und Crafts bei den Phenolen wenig befriedigende Ergebnisse liefert, während bekanntlich die Phenoläther gewöhnlich glatt reagieren.¹ Wir wollten nun versuchen, wie sich Polyhalogen-Phenole bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion verhalten. Es wurde zunächst das Tribromphenol gewählt.

In der folgenden Mitteilung berichten wir über das Verhalten des Tribromphenols zu Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Der Verlauf dieser Reaktion ist insofern interessant, als aus unseren Versuchen hervorgeht, daß die übliche Annahme, nach der die Halogene in aromatischer Bindung nicht reagieren, im vorliegenden Falle nicht zutrifft. Wir haben gefunden, daß bei unserer Reaktion sich beträchtliche Mengen von Brombenzol isolieren lassen, während gleichzeitig zum Teil eine vollständige Entbromung des Tribromphenols eintritt.

35 g Tribromphenol werden mit 80 g Benzol versetzt und dem Gemisch 35 g Aluminiumchlorid zugefügt. Das Gemisch färbt sich bereits in der Kälte bräunlich. Es wird am Rückfluß-

¹ Posner, Synthetische Methoden der organischen Chemie, p. 35.

kühler drei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Reaktion tritt rasch ein, wie aus der intensiven Verfärbung und der lebhaften Salzsäureentwicklung zu entnehmen ist. Nach dreistündigem Kochen wird der grünschwärze Kolbeninhalt abgekühlt und vorsichtig in das dreifache Volum Wasser in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln eingetragen. Man erhält so eine lichtbraune Flüssigkeit, aus der sich allmählich ein schweres, dunkles Öl absetzt. Man fügt 50 prozentige Kalilauge zu, bis das anfangs ausgefällte Aluminiumhydroxyd völlig in Lösung gegangen ist, und hebt die oben schwimmende benzolische Schichte ab. Die alkalische Flüssigkeit wird hierauf noch mehrmals ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge vereinigt man mit der Benzollösung und trocknet die Mischung über geschmolzenem Chlorcalcium. Bei der Fraktionierung der vom Äther und der Hauptmenge des Benzols befreiten Flüssigkeit erhält man reines, konstant bei 152 bis 154° siedendes Brombenzol. Die Ausbeute beträgt 20 bis 24 g.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Köhn ergab:

0.0216 g Substanz lieferten im Toluoldampfe vergast eine Druckerhöhung von 130 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$m \dots\dots\dots 151.2 \qquad \underbrace{\begin{array}{c} \text{Berechnet für} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \end{array}}_{157}$$

Die Lösung der Phenolate wird mit 50prozentiger Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Phenole mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches bei der Rektifikation ein bei 182 bis 184° siedendes Produkt liefert, das beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Die Substanz zeigt den charakteristischen Phenolgeruch und gibt bei der Benzoylierung das bei 68 bis 69° schmelzende Phenylbenzoat. Die Ausbeute beträgt 2 bis 5 g Phenol. Außer dem bei 182 bis 184° übergehenden Phenol erhielten wir immer noch bis 260° siedende Fraktionen, die aus bromierten Phenolen bestanden.

Wir müssen erwähnen, daß die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids von großer Bedeutung für den Verlauf der Reaktion zu sein scheint. So haben wir beobachtet, daß Aluminiumchlorid in Form grober Stücke nur sehr träge einwirkte. Die Ausbeute an Brombenzol war eine verhältnismäßig geringe und der größte Teil des Tribromphenols war nicht in Reaktion getreten. Hingegen lieferte feinpulveriges und poröses Aluminiumchlorid, das merkliche Mengen von Eisenchlorid enthielt, günstige Ergebnisse.

Wir müssen annehmen, daß das gebildete Brombenzol während der Reaktion keine wesentliche Veränderung erleiden konnte. Denn v. Dumreicher¹ hat nachgewiesen, daß Brombenzol mit Aluminiumchlorid erst bei Temperaturen oberhalb 100° in Reaktion tritt.

Ein Versuch mit Trichlorphenol, der unter gleichen Bedingungen zur Ausführung gelangte wie die Versuche mit dem Tribromphenol, hat gezeigt, daß das Trichlorphenol mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht in Reaktion tritt. Beim *p*-Bromphenol konnten wir die Entstehung kleiner Mengen von Brombenzol feststellen.

Eine Erweiterung unserer Untersuchung nach verschiedener Richtung behalten wir uns vor.

¹ Berl. Ber., 15, 1866 und 1867.