

15. Herbert Hoyer und Georg Schmidutz: Die Konstitution des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromids

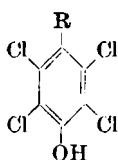
[Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen]

(Eingegangen am 9. Juni 1952)

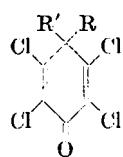
Auf Grund des Vergleichs der Ultrarotspektren von Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid und verwandten Verbindungen läßt sich die Phenolstruktur des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromids beweisen.

Die Konstitution des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromids, das Th. Zincke und K. Wiederhold¹⁾ durch Bromierung des Tetrachlor-*p*-kresols (I) darstellten, ist bis heute unklar geblieben. Die dem Nitroketon II entsprechende Formel III verwarf Zincke besonders wegen des leichten Übergangs zum Tetrachlor-*p*-oxy-benzylalkohol (IV): „... es handelt sich bei der Einwirkung von Brom (auf Tetrachlor-*p*-kresol) jedenfalls nur um Substitution in der Seitenkette und fraglich kann nur sein, ob die entstehende Verbindung als Phenol (V) oder als Keton (VI) aufzufassen ist“²⁾. Zincke zog dann die Ketonformel vor, ohne indes in späteren Arbeiten befriedigende Klarheit über die wirkliche Struktur des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromids zu erlangen. Die Unlöslichkeit der Verbindung in Soda-Lösung und in verdünnter Alkalilauge scheint gegen die Formel V zu sprechen, die Entstehung des alkalilöslichen Tetrachlor-*p*-oxy-benzylalkohols (IV) dafür.

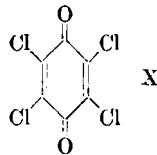
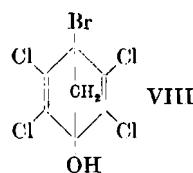
Um III chemisch ausschließen zu können, wurde 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-chinol (VII) in Benzol-Lösung mit Phosphorpentabromid gekocht, jedoch größtenteils unverändert zurückgehalten.



- I: R = CH₃
IV: R = CH₂OH
V: R = CH₂Br
IX: R = Cl



- II: R = CH₃, R' = NO₂
III: R = CH₃, R' = Br
VI: R = CH₂Br, R' = H
VII: R = CH₃, R' = OH



Die Entscheidung zwischen der Formel V und VI ließ sich ultrarotspektroskopisch fällen, wobei wiederum III ausgeschlossen werden konnte.

Wenn das Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid eine CO-Gruppe enthielte, sollte es eine Bande bei ~5.8 μ haben, wie sie z. B. im Chloranil (X) gefunden wurde. Das ist nicht der Fall. Das Vorliegen einer Oxy-Gruppe wird dagegen bewiesen durch das Auftreten der Hydroxylbande bei 2.84 μ.

Die Auffindung einer Bande im Gebiet des Grundtons der Hydroxylvalenzfrequenz hätte ohne Beachtung der Intensität nicht genügt, um die Anwesenheit einer OH-Gruppe zu beweisen, weil dort (bei 2.9–2.95 μ) auch die erste

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 320, 179 [1902]. ²⁾ Th. Zincke, A. 320, 145 [1902].

Oberschwingung der CO-Valenzschwingung liegt, wie die Spektren einiger halogenierter Ketone ähnlicher Struktur zeigten. Da im Spektrum des Tetrachlor-p-kresol-pseudobromids aber – ebenso wie in dem des Pentachlorphenols (IX) – der Grundton der CO-Schwingung fehlt, ist die Zuordnung sicher. Das Tetrachlor-p-toluchinol (VII) zeigt in Übereinstimmung mit seiner Formel neben der OH-Bande auch in geringer Intensität den ersten Oberton der CO-Schwingung (2.95μ).

Von Formeln mit tertiärer Alkoholgruppe für das Tetrachlor-p-kresol-pseudobromid (z.B. VIII) wird man absehen können. Der Verbindung lässt sich demnach die Formel V zuordnen; sie ist das 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brommethyl-phenol.

Beschreibung der Versuche

2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol (I) wurde durch Chlorieren von *p*-Toluidin nach den Angaben von Th. Zincke³⁾ hergestellt; Schmp. 190–192°.

2.3.5.6-Tetrachlor-p-toluchinol (VII) wurde aus Tetrachlor-p-kresol und Salpetersäure gleichfalls nach Th. Zincke⁴⁾ gewonnen; Schmp. 168.5–169.5°.

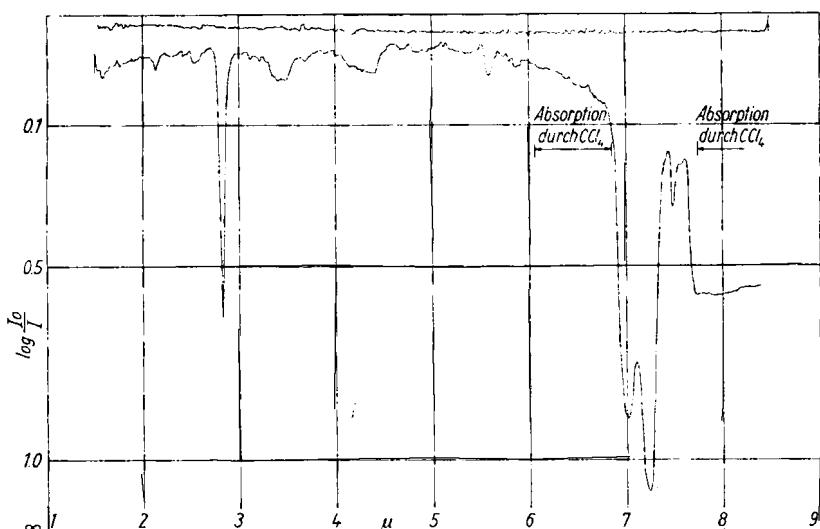
2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol-pseudobromid (V) wurde durch mehrstündiges Bromieren von Tetrachlor-p-kresol bei 100° nach Th. Zincke und K. Wiederhold bereitet¹⁾; Schmp. 160.5–161.5°.

Pentachlorphenol und Chloranil wurden den Vorräten der Farbenfabriken Bayer entnommen und hatten den Schmp. 190–191° bzw. 295.5°.

Die Reinheit sämtlicher Verbindungen wurde durch vollständige Elementaranalyse (C, H, O, Halogen) sichergestellt. Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Aus in Benzol gelöstem 2.3.5.6-Tetrachlor-p-toluchinol konnte mit Phosphorpenta-bromid auch beim Kochen kein 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol-pseudobromid erhalten werden.

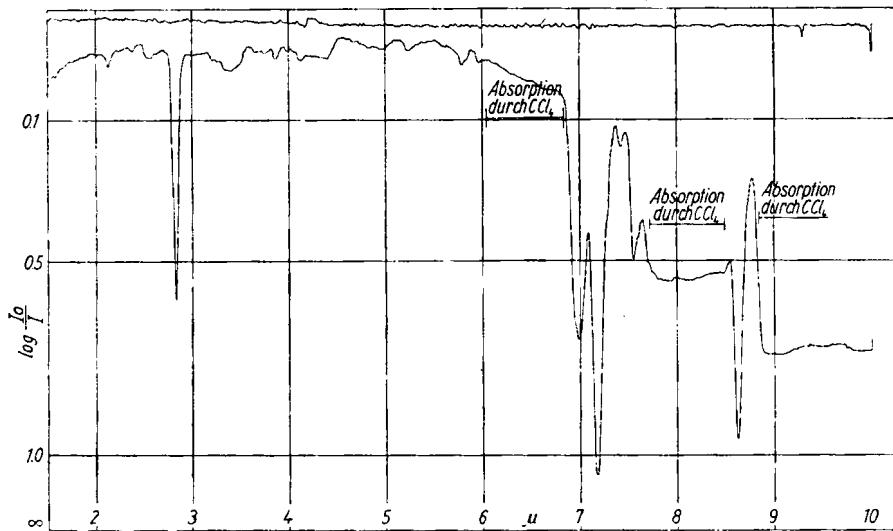
Die Spektren wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation (Steinsalzoptik) aufgenommen.



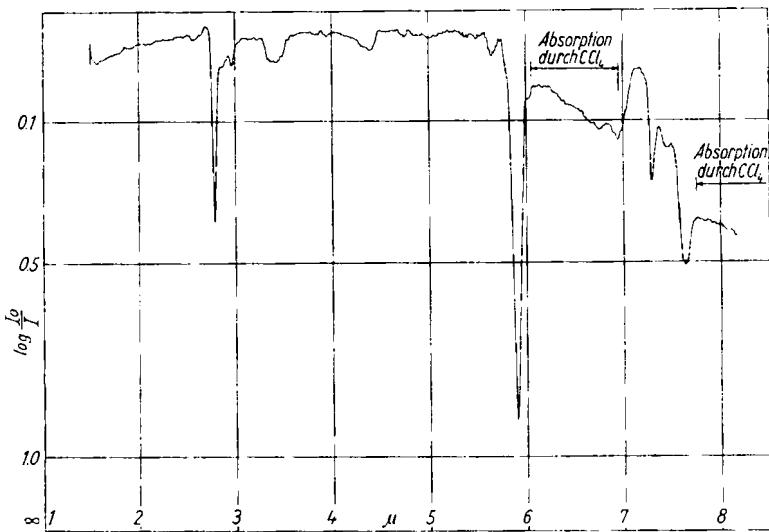
Abbild. 1. UR-Spektrum von Tetrachlor-p-kresol (I)

0.029 g in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid; d = 2 cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 328, 281 [1903]. ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 328, 301 [1903].



Abbild. 2. UR-Spektrum von Tetrachlor-p-kresol-pseudobromid (V)
0.043 g in 25 ccm Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid



Abbild. 3. UR-Spektrum von Tetrachlor-p-toluchinol (VII)
0.039 g in 73 ccm Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid

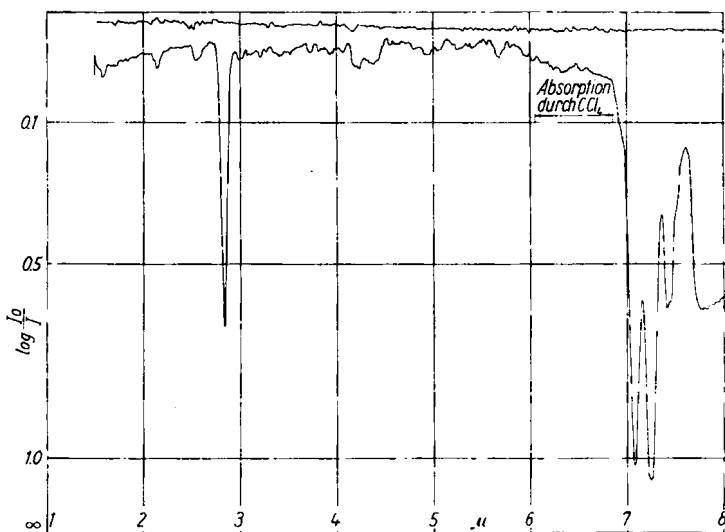


Abbildung. 4. UR-Spektrum von Pentachlorphenol (IX)
0.052 g in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid

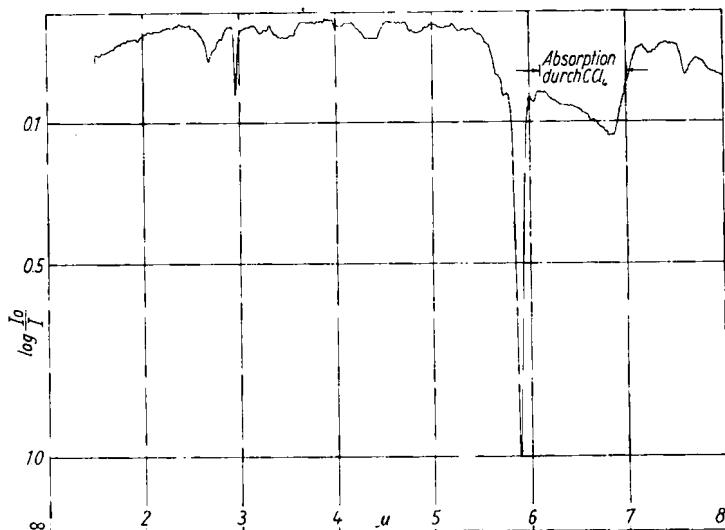


Abbildung. 5. UR-Spektrum von Chloranil (X)
Gesättigte Kohlenstofftetrachlorid-Lösung; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid