

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

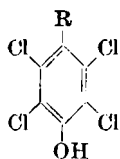
[Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen]

(Eingegangen am 9. Juni 1952)

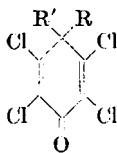
Auf Grund des Vergleichs der Ultrarotspektren von Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid und verwandten Verbindungen läßt sich die Phenolstruktur des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromids beweisen.

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 alkali-löslichen Tetrachlor-*p*-oxy-benzylalkohols (IV) dafür.

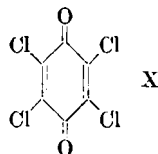
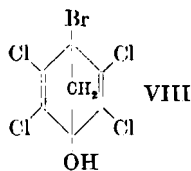
Um III chemisch ausschließen zu können, wurde 2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-chinol (VII) in Benzol-Lösung mit Phosphorpentabromid gekocht, jedoch größtenteils unverändert zurückerhalten.



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 $\sim 5.8 \mu$ 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 2.84μ .

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 $2.9\text{--}2.95 \mu$) 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 (2.95 μ).

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°.

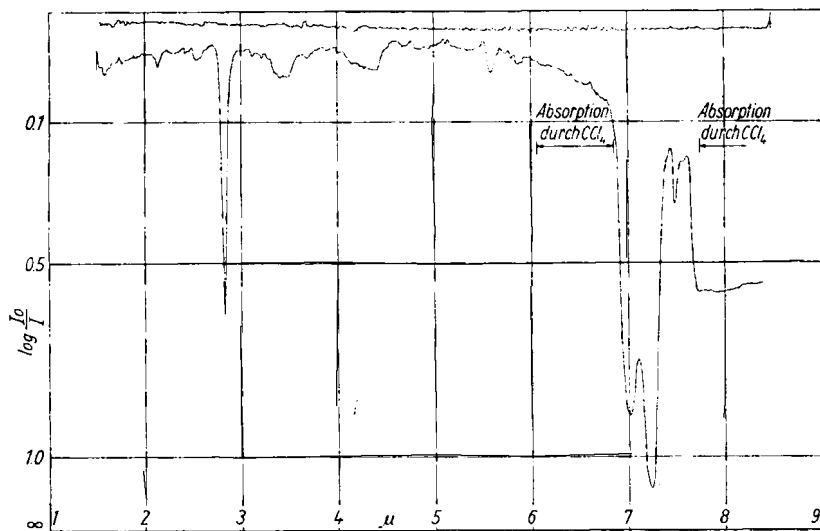
2.3.5.6-Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid (V) wurde durch mehrstündiges Bromieren von Tetrachlor-*p*-kresol bei 100° nach Th. Zincke und K. Wiederhold bereitet¹⁾; Schmp. 160.5–161.5°.

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 Phosphorpentabromid auch beim Kochen kein 2.3.5.6-Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid erhalten werden.

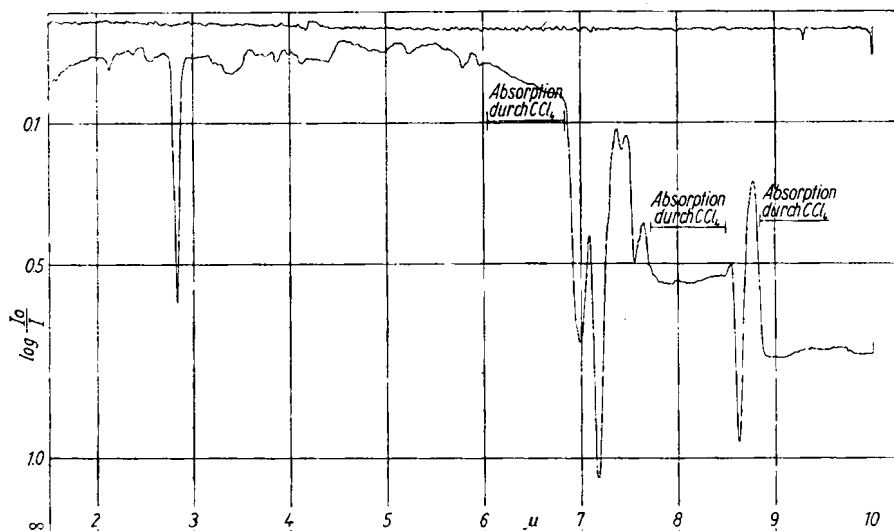
Die Spektren wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer Corporation (Steinsalzoptik) aufgenommen.



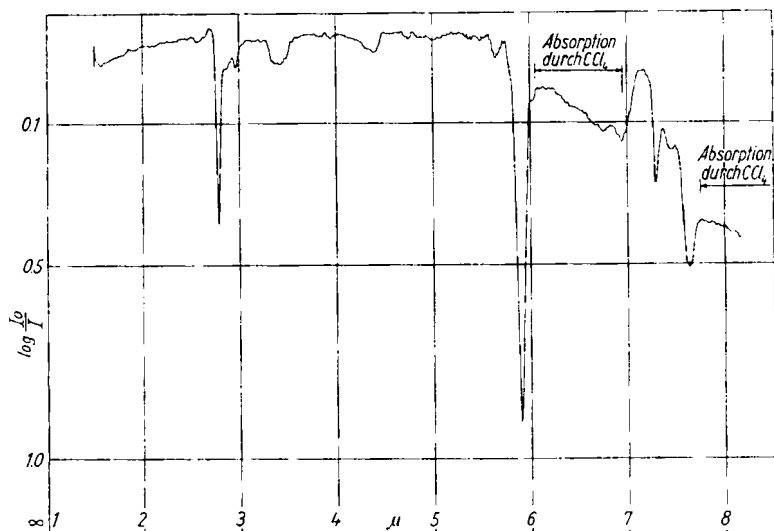
Abbild. 1. UR-Spektrum von Tetrachlor-*p*-kresol (I)
0.029 g in 20 cm Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid

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

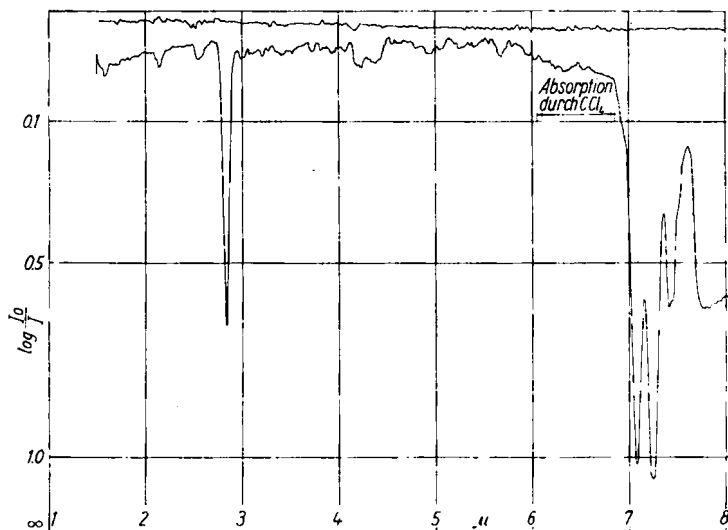
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 328, 301 [1903].



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

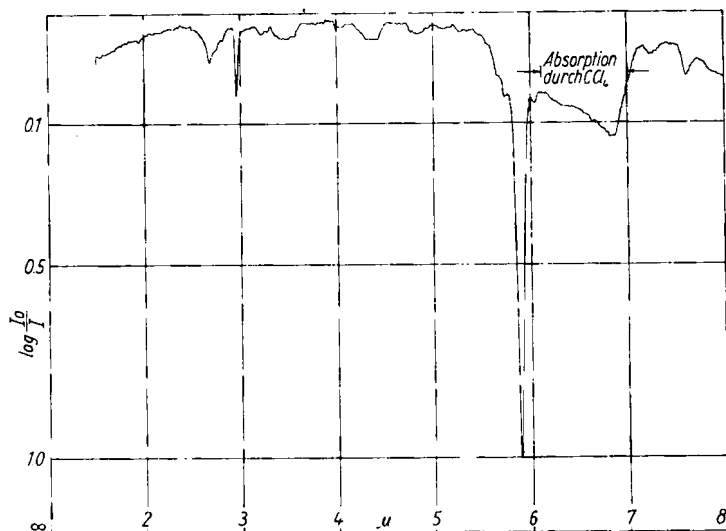


Abbild. 3. UR-Spektrum von Tetrachlor-*p*-toluchinol (VII)
0.039 g in 73 cem Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid



Abbild. 4. UR-Spektrum von Pentachlorphenol (IX)

0.052 g in 30 cem Kohlenstofftetrachlorid; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid



Abbild. 5. UR-Spektrum von Chloranil (X)

Gesättigte Kohlenstofftetrachlorid-Lösung; $d = 2$ cm, gegen Kohlenstofftetrachlorid