

335. Th. Chandelon: Ueber die durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol gebildeten Chlorphenole.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Alkalische Hypochlorite reagiren auf Phenol unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten. Beim Studium dieser Reaktion vermochte ich bei Anwendung titrirter Lösungen zu constatiren, dass sich der Process langsam bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und zum Stillstand kommt, sobald alles Phenol in Trichlorphenol umgesetzt ist¹⁾; das letztere ist mit dem identisch, welches man durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erhält.

Die Theorie sieht die Existenz mehrerer isomerer Chlorphenole voraus; auch kennt man thatsächlich heut zu Tage eine gewisse Anzahl derselben und war es demnach interessant zu bestimmen, an welchen Stellen das Chlor des Hypochlorits in das Phenolmolekül eingreifen würde. Begreiflicher Weise genügt es, um das Mono-, Di- oder Trichlorderivat zu erhalten, eine wässrige Phenollösung mit titrirter Lösung von Natriumhypochlorit zu mischen, und zwar in solchen Verhältnissen, dass das aktive Chlor des letzteren geradezu genügt, um das Phenol völlig in sein Mono-, Di- oder Trichlorsubstitut zu verwandeln.

Wird diese Mischung sich selbst überlassen, so hört schliesslich ihre Fähigkeit auf, mit Jodkalium befeuchtetes Stärkepapier zu bläuen; die Reaktion ist dann beendet und man braucht nur noch mit Salzsäure zu neutralisiren, wodurch das Produkt der Einwirkung sofort gefällt wird. Zu einem guten Gelingen der Operation muss man die Anwendung zu concentrirter Lösungen vermeiden, sonst bräunt sich das Gemisch, ja schwärzt sich sogar unter Bildung harziger Stoffe. Ich umgehe diesen Uebelstand dadurch, dass ich mich einer 3 procentigen Phenollösung und einer Hypochloritlösung bediene, von welcher jeder Cubikcentimeter 4.5—5 ccm Pennot'scher chlorometrischer Lösung entspricht. Ausserdem habe ich bemerkt, dass die Reaktion um so schöner verlief, je alkalischer die Lösung des Hypochlorits gehalten wurde.

Monochlorphenol.

Beim Neutralisiren der nach bestimmtem Mengenverhältniss vorgenommenen Mischung von Phenol und Hypochlorit durch Salzsäure sieht man die Flüssigkeit sich alsbald trüben und ein gelbes bis gelb-braunes Oel scheidet sich aus. Durch fraktionirte Destillation kann

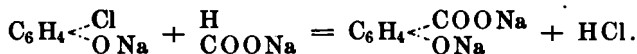
¹⁾ Bullet. soc. chimique T. XXXVIII 1882, p. 116.

man aus diesem Produkt in ziemlich erheblichen Mengen eine farblose Flüssigkeit isoliren, welche mit starkem Brechungsvermögen und hohem spec. Gewicht begabt einen starken, für alle Chlorphenole charakteristischen Geruch besitzt; in Wasser wenig, ist es sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; es siedet bei 176—177° C. Die Analysen ergaben:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₆ H ₄ OHCl
Cl	27.48	27.34	27.39	27.602 pCt.

Mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, giebt das Chlorphenol ein Gemenge von Brenzcatechin und Resorcin. Beide Körper sind aus der geschmolzenen Masse nach der von Fittig und Meyer¹⁾ in analogem Falle angewendeten Methode isolirt worden.

Da diese Reaction zur Bestimmung der Constitution des Chlorphenols keinen Werth besass, digerirte ich Monochlorphenolnatrium längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler, doch blieb dasselbe hierbei unangegriffen. Hierauf behandelte ich Monochlorphenolnatrium in zugeschmolzener Röhre mit ameisensaurem Natrium, in der Hoffnung, das Chloratom durch die Carboxylgruppe zu ersetzen nach der Gleichung:



Aber auch jetzt war das Resultat erfolglos; die geschmolzene Masse bestand zum grössten Theil aus unangegriffenem Chlorphenol und aus harzigen Stoffen, aus denen ich in sehr kleiner Menge eine gelbe, durch Alkalien sich röthende Substanz auszuziehen vermochte, welche ich für Rosolsäure hielt.

Weil ich auf diese Weise die Stellung des Chloratoms nicht ermitteln konnte, griff ich endlich zur concentrirten Salpetersäure und fügte zu dem Zwecke diese dem Chlorphenol Tropfen für Tropfen zu; nach 24stündiger Berührung verdünnt man die Masse mit Wasser, neutralisirt durch Zusatz von Baryumcarbonat im Ueberschuss, erhitzt einige Augenblicke zum Sieden und erhält nunmehr nach der Filtration eine rothgefärbte Lösung, welche beim Erkalten gelbe Nadeln fallen lässt. Man reinigt diese durch nochmalige Umkrystallisation, löst von Neuem in Wasser und versetzt mit Salzsäure, wodurch das Nitroderivat aus der Lösung gefällt wird. Man filtrirt, wäscht das Produkt auf dem Filter und trocknet es über Schwefelsäure; löst man es jetzt in warmem Chloroform und verdunstet dies, so scheidet es sich in gelben Prismen ab, welche gewöhnlich zu kleinen, strahligen Aggregaten vereinigt sind.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 363.

Nach wiederholter Umkrystallisation aus Chloroform schmilzt das Nitroderivat bei 110—111° C. und ergab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_3Cl(NO_2)_2OH$
Cl	16.205	16.231	16.224 pCt.
N	12.746	12.763	13.852 >

Sein physikalischer Zustand, sein Siedepunkt und die Ueberführbarkeit in bei 110—111° schmelzendes Dinitrochlorphenol erweisen das Chlorphenol als identisch mit dem von Faust und Müller¹⁾ erhaltenen, welches durch die Arbeiten von Petersen als ein Derivat²⁾ der Orthoreihe gekennzeichnet wurde.

Nachdem der Nachweis geliefert war, dass durch die Einwirkung der Hypochlorite auf Phenol sich Orthophenol bildet, musste man sich fragen, ob sich nicht zu gleicher Zeit das eine oder das andere seiner beiden Isomeren erzeugte. Um dies zu bestimmen, wurde der Rückstand vom Rohchlorphenol von Neuem der fraktionirten Destillation unterworfen. Selbst wenn dies indessen sehr oft wiederholt und hierbei die grösstmögliche Sorgfalt verwendet wurde, so gelang es mir doch niemals, auch nur einige Tropfen eines Produktes zu erhalten, welches bei constanter Temperatur überging.

Nimmt man nun an, dass die vorliegende Flüssigkeit ein Gemenge von isomeren Monochlorphenolen vorstellte, so müsste die Chlorbestimmung desselben zu der Formel $C_6H_4Cl.OH$ entsprechende Werthe ergeben. In Wirklichkeit ergab aber die Bestimmung einer Probe, welche, ohne dass das Quecksilber im Thermometer stille stand, bei 213—220° siedete, 35.28 pCt. Chlor.

Dieser sehr hohe Chlorgehalt lässt die fragliche Flüssigkeit als ein Gemisch von Mono- und Dichlorphenolen erscheinen.

Dichlorphenol.

Die Mischung von Phenol und Hypochlorit nach entsprechenden Verhältnissen vorgenommen, giebt auf Zusatz von Salzsäure einen Absatz von prismatischen Krystallen, welche von einer gelblichen öligen Flüssigkeit durchtränkt sind.

Man unterwirft das Gemenge nunmehr der Destillation und erhält so eine schwere farblose Flüssigkeit. Setzt man sie einer Temperatur von —15° C. aus, so scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche bei Zimmertemperatur nicht völlig wieder schmilzt; doch erhält man dann weisse Krystalle, welche in einer ungefärbten Flüssigkeit schwimmen. Letztere besteht vorzugsweise aus Orthochlorphenol. Die Krystalle

¹⁾ Diese Berichte V, 777; VI, 132.

²⁾ Diese Berichte VI, 370.

wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet und von Neuem der fraktionirten Destillation unterworfen, wodurch die Scheidung zweier Flüssigkeiten gelingt, von welchen die eine bei 209—211° C. und die andere bei 217—219° C. übergeht. Beide geben, einer Kälte von 0° C. ausgesetzt, eine krystallinische Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr schmilzt.

Dichlorphenol mit dem Siedepunkt von 209—211° C. bildet weisse Nadeln, welche, beinahe unlöslich in Wasser, sich in Alkohol, Aether, Chloroform lösen; es schmilzt bei 41—42° C.

Es gab bei der Analyse:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3Cl_2OH$
	I.	II.	III.	
Cl	43.39	43.42	43.46	43.528 pCt.

Erhitzt man das Dichlorphenol auf eine seinem Siedepunkte nahe liegende Temperatur, so wird es dann erst bei 0° C. wieder fest, sein Schmelzpunkt bleibt aber dabei unverändert.

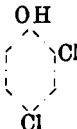
Bei 24 stündiger Einwirkung der Salpetersäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verwandelt es sich in ein Nitroderivat, welches man auf die obigem Prozesse entsprechende Weise abtrennt.

Wird dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, so erhält man es in Form von Schuppen oder Prismen, welche eine gelblichweisse Farbe besitzen; sie schmolzen bei 120° C. und lieferten bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3Cl_2(NO_2)OH$
	I.	II.	
Cl	33.90	—	34.100 pCt.
N	6.84	6.81	6.753 »

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass dieses Dichlorphenol mit dem von Fischer identisch ist, welches bei 43° C. schmilzt, bei 209—210° C. siedet und ein bei 121—122° C. schmelzendes Nitroderivat giebt ¹⁾.

Petersen nimmt an, dass in diesem Dichlorphenol sich die beiden Chloratome in der Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe befinden ²⁾:



Das Dichlorphenol mit dem Siedepunkt 217—219° C. bildet weisse, in Wasser beinahe unlösliche Nadeln, welche sich aber in

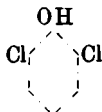
¹⁾ Bulletin de la soc. chim. T. XI, 1869, p. 71; — siehe auch Faust, diese Berichte VI, 132.

²⁾ Diese Berichte VI, 370.

Alkohol, Aether und Chloroform lösen; sie schmelzen bei 63° C. Bezüglich des Phänomens der Ueberschmelzung verhält es sich völlig wie das vorhergehend beschriebene Dichlorphenol. Bei der Analyse ergab sich:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₆ H ₃ Cl ₂ O H
Cl	43.38	43.44	43.528 pCt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das vorliegende Dichlorphenol habe ich nicht studirt; die geringe mir zu Gebote stehende Menge hätte nur ein ungenügendes Resultat ergeben können. Gleichwohl genügen Schmelz- und Siedepunkt vollständig, um seine Identität mit dem Dichlorphenol von Seifart annehmbar zu machen. Dieses schmilzt nach ihm bei 65° C. und destillirt bei 218° C.¹⁾ Die beiden Chloratome nehmen darin die Orthostellung zur Hydroxylgruppe ein. (Petersen²⁾.)



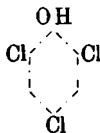
Trichlorphenol.

Früher habe ich mich schon mit diesem Körper beschäftigt³⁾ und gezeigt, dass er mit der durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erzeugten Substanz identisch ist. Wenn ich heute noch einmal auf dasselbe zurückkomme, so geschieht es nur, um hervorzuheben, dass seine Strukturformel aus dem Vorhergehenden ersichtlich wird.

Thatsächlich führt das Hypochlorit zuerst ein Chloratom in das Phenol ein und erzeugt das Orthochlorphenol. Es ist dies das einzige Monochlorphenol, welches ich zu erhalten vermochte.

Die Reaktion schreitet dann weiter fort und ein neues Chloratom tritt in das Molekül ein, welches bald, und zwar hauptsächlich, die Parastellung, bald die Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt; so entstehen *o*, *p*-Dichlorphenol und *o*, *o*-Dichlorphenol.

Schliesslich kommt die Reaktion unter Bildung von Trichlorphenol zu Ende, welches augenscheinlich *o*-*o*-*p*-Trichlorphenol ist und welchem demnach folgende Strukturformel zukommt:



Lüttich, Juli 1883.

¹⁾ Faust, loc. cit. — Bull. soc. chim. T. XIII, p. 61.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit.