

Über Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols.

Von **Rudolf Benedikt.**

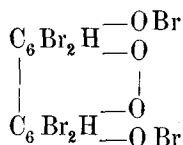
(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Dritte Abhandlung.¹

(Mit 1 Holzschnitt.)

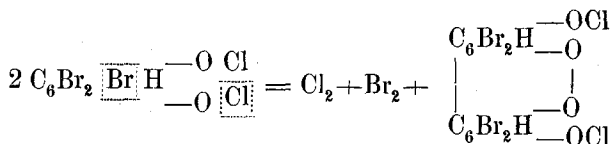
(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1883.)

Erhitzt man Tribromresorcinbrom $C_6Br_3H(OBr)_2$ auf 150 bis 160°, so erhält man einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6Br_3HO_2$, welchem ich in einer früheren Mittheilung die Formel

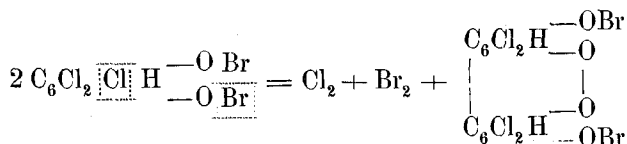


und den vorläufigen Namen „Debrom-Tribromresorcinbrom“ beigelegt habe. Die Untersuchung, deren Resultate ich in Folgendem mittheile, ist nun vornehmlich in der Absicht unternommen worden, die Richtigkeit dieser Formel zu constatiren.

Zu diesem Zwecke versuchte ich, Tribromresorcinchlor $C_6Br_3H(OCl)_2$ und Trichlorresorcinbrom $C_6Cl_3H(OBr)_2$ herzustellen, um ihr Verhalten beim Erhitzen zu studiren. Falls die obige Formel richtig ist, so war zu erwarten, dass sich diese beiden Körper dabei nach folgenden Gleichungen zersetzen.



¹ Vergl. Wiener Ak. Ber. 1879, II, Mai-Heft und Monatshefte f. Ch., I, 349.



und somit gleiche Moleküle Chlor und Brom abgeben.

Das Studium der Producte, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin und von Brom auf Trichlorresorcin entstehen, hat zwar andere Resultate ergeben, aber auch diese sind in vollkommen befriedigenden Einklang mit der Formel des „Debrom-Tribromresorcinbroms“ zu bringen, so dass ich nun nicht mehr anstehe, diese Verbindung endgiltig als Dibromoxyltetrabromdiphenochinon zu bezeichnen.

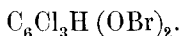
Die vorliegende Mittheilung enthält ausserdem die Beschreibung zweier neuer Phenolderivate. Es sind dies:

$\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2 \cdot \text{OCl}$ Trichlorphenolchlor und

$\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_2 \cdot \text{OBr}$ Trichlorphenolbrom.

I. Derivate des Resorcins.

Trichlorresorcinbrom



Das Trichlorresorcin, welches man zur Darstellung dieses Körpers benöthigt, kann direct aus Resorcin erhalten werden. Die Ausbeute ist eine sehr gute, wenn man sich genau an folgende Vorschrift hält.

Man leitet in eine Lösung von 100 Grm. Resorcin in 250 CC. Eisessig einen ziemlich raschen Chlorstrom ein, so dass sich die Masse bedeutend erwärmt, aber nicht in's Sieden kommt. Dabei entweichen Ströme von Salzsäure. Man unterbricht die Operation, wenn eine mit einem Glasstabe genommene Probe anscheinend vollständig erstarrt, und giesst den Inhalt des Kolbens in eine Reibschale aus, worin er beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, den man zerdrückt und durch Absaugen so vollständig als möglich von einer geringen Menge Mutterlauge befreit. Unterlässt man diese Vorsicht, so verharzt der grösste Theil des Trichlorresorcins bei dem nun folgenden Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Der Schmelzpunkt des reinen Trichlorresorcins wurde zu 83° gefunden, übereinstimmend mit der Angabe Reinhard's.¹ Claassen's² Präparat, für welches er den Schmelzpunkt 69° fand, war wohl nicht ganz rein.

Trichlorresorcin wurde sehr fein zerrieben, in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salzsäure suspendirt und mit einem Überschuss von in Wasser gelöstem Brom versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_2Cl_3HO_2$
Cl	27·96	27·43	28·67
Br	43·04	43·92	43·07.

Pulverisirt man diese Krystalle und erwärmt sie mit Natriumbisulfit oder mit Zinn- und Salzsäure, so verwandeln sie sich in voluminöse weisse Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei circa 80° schmelzen und alle Eigenschaften des Trichlorresorcins besitzen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O_2$
Cl	49·21	49·89.

Die Substanz war bromfrei.

Der neue Körper enthält somit die beiden Bromatome an Sauerstoff, die drei Chloratome an Kohlenstoff gebunden und ist unzweifelhaft Trichlorresorcinbrom $C_6Cl_3H(OBr)_2$.

Das Trichlorresorcinbrom bildet kleine gelbliche Krystalle, welche bei 100° schmelzen.

Erhitzt man es auf $130-140^{\circ}$, so zersetzt es sich unter Abgabe brauner Dämpfe. Zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde genau so verfahren wie beim Tribromphenolbrom, nur wurden die entweichenden Gase und Dämpfe nicht in Jodkaliumlösung, sondern, weil auf eine gleich-

¹ J. pr. Chem. 1878, 336.

² Inaug. Diss.. Göttingen, 1878.

zeitige Abspaltung von Chlor und Brom Rücksicht zu nehmen war, in eine verdünnte, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung eingeleitet. Nach Beendigung der Operation wurde die vorgelegte Flüssigkeit mit Wasser noch mehr verdünnt und mit einem grossen Überschuss von heisser Salpetersäure versetzt, der man mehr als die zur vollständigen Ausfällung nöthige Menge Silbernitrat zugesetzt hatte. Dann wurde nahezu bis zum Sieden erhitzt, um etwa ausgeschiedenes metallisches Silber in Lösung zu bringen. Um die Quantitäten von Chlor und Brom in dem Niederschlage zu bestimmen, wurde derselbe auf einem tarirten Filter gesammelt, bei 120° getrocknet, gewogen und sodann im Chlorstrom geschmolzen und neuerdings gewogen.

Die Zersetzung des Trichlorresorcinbroms ist keine glatte, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

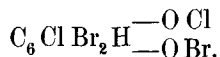
	Gefunden	Berechnet für Abspaltung von Br ₂ aus C ₆ Cl ₃ Br ₂ HO ₂
Br	35·78	43·07
Rückstand	60·60	56·93.

Eine Abgabe von Chlor findet nicht statt.

An den kälteren Theilen des Kölbchens findet sich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ansublimirt, der grösste Theil des Rückstandes besteht aber aus einer nicht krystallisirbaren firnissartigen Masse, welche sich in Äther und Alkohol leicht löst und die grösste Ähnlichkeit mit den durch Erhitzen von Tribromphenolbrom¹ und von Dibromoxyltetrabromdiphenochinon erhaltenen Substanzen zeigt, hingegen vollständig verschieden von dem Dibromoxyltetrabromdiphenochinon selbst ist.

¹ Ernst Mennel bezeichnet gelegentlich einer interessanten Mittheilung über Bromoxylderivate der Komensäure in einer Fussnote (J. f. pract. Ch., 1882, 468) mein Tribromphenolbrom als „Bromoxyltribromphenol“. Dieser Name ist nicht zutreffend, dagegen wäre die Bezeichnung „Bromoxyltribrombenzol“ berechtigt. Dass die Bromoxylderivate mit schwefeliger Säure leicht in die entsprechenden substituirten Phenole übergehen, ist nicht neu, sondern wurde schon von Claassen (l. c.) beobachtet.

Monochlordibromresorcin-Chlorbrom.



Auch die Darstellung des Tribromresorcins verlangt die Einhaltung bestimmter Verhältnisse, weil man sonst leicht schlechte Ausbeuten und ein schwer zu reinigendes Product erhält.

Man vermischt am besten die Lösungen von 50 Grm. Resorcin in 2 Liter Wasser und von 216 Grm. oder 72 CC. Brom in 1 Liter roher Salzsäure mit einander, lässt erkalten und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Weingeist um.

Oder man löst einen Theil Resorcin fünf Theile Eisessig und lässt die berechnete Menge Brom hinzutropfen. Man erhält beim Erkalten einen festen Kuchen, aus dem man gerade so wie beim Trichlorresorcin die Mutterlauge möglichst vollständig entfernen muss; endlich krystallisirt man aus verdünntem Weingeist um.

Schlämmt man 50 Grm. Tribromresorcin in einer Mischung von 500 C.C. Wasser und eben so viel Salzsäure auf und leitet einen Chlorstrom ein, so wird der zuerst sehr voluminöse Niederschlag nach und nach pulverig. Man saugt sodann Luft hindurch, um das überschüssige Chlor zu vertreiben, filtrirt, presst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um.

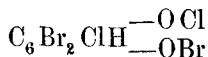
Die Untersuchung von Präparaten von verschiedenen Darstellungen ergab folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_6\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{HO}_2$
Cl.	18·18	17·53	16·99	17·07
Br.	56·12	56·84	57·04	57·69.

Erwärmt man die fein gepulverten Krystalle mit Natriumbisulfit und krystallisirt das Product aus Eisessig um, so erhält man, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, ein Monochlordibromresorcin $\text{C}_6\text{ClBr}_2\text{H}(\text{OH})_2$. Dasselbe schmilzt bei 86°.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2ClH(OH)_2$
Cl	12·41	11·73
Br	51·83	52·89.

Demnach ist der neue Körper nicht, wie erwartet wurde, Tribromresorcinchlor $C_6Br_3H(OCl)_2$, welches mit Natriumbisulfit Tribromresorcin geben müsste, sondern



Monochlordibromresorcin-Chlorbrom.

Es bildet kleine gelbe Krystalle, welche unzersetzt schmelzen. Erhitzt man es auf 175° , so gibt es ziemlich genau ein Molekül Brom, aber kein Chlor ab:

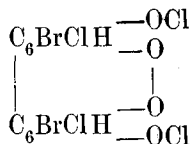
	Gefunden	Berechnet für Abgabe von Br_2 aus $C_6Br_3Cl_2HO_2$
Br	38·27 37·70	38·46
Rückstand .	58·01 —	61·54.

Beim Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch. Man wäscht ihn mit kaltem Äther, worin er unlöslich ist und krystallisiert ihn aus Chloroform um.

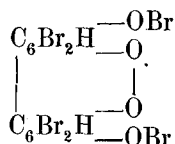
Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6BrCl_2HO_2$
Cl	27·07 27·09	27·73
Br	32·83 32·45	31·25

Dieser Körper ist seinem ganzen Verhalten nach

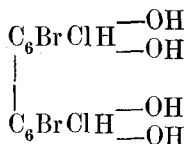


Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon und somit dem Zersetzungsproducte des Tribromresorcins, dem Dibromoxyldibromdiphenochinon



analog zusammengesetzt, dem er auch in allen seinen Eigenschaften gleicht. Er beginnt bei 180° sich zu bräunen und schmilzt über 200° unter Zersetzung.

Erwärmt man ihn mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt er sich in eine weisse voluminöse Masse, welche aus Eisessig krystallisirt, die für ein Dichlordibromtetraoxydiphenyl



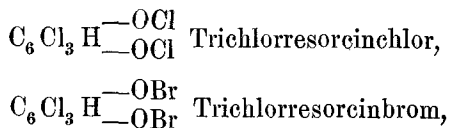
berechneten Zahlen gibt:

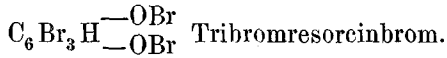
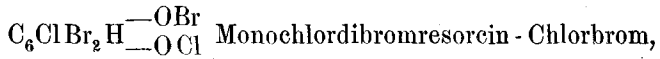
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{H}_6\text{O}_4$
Cl	16·21	15·95
Br	35·42	35·95.

Es schmilzt bei 265° unter Zersetzung.

Auch das Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon zersetzt sich beim Erhitzen auf 220 — 230° (gerade so wie das Dibromoxyltetrabromdiphenochinon), gibt aber nicht, wie man erwarten sollte, Chlor, sondern nur Brom ab und verwandelt sich in eine amorphe Masse. Die Zersetzung ist keine glatte, da sich bei einer Bestimmung 22·7 Procente Brom anstatt der berechneten 31·25 Procente abspalteten.

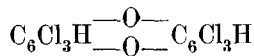
Bisher sind vier Pentahalogenresorcine dargestellt worden deren Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nunmehr verglichen werden soll. Es sind dies:



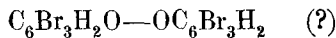


Trichlorresorcinchlor ist unzersetzt flüchtig, das Chlor ist in dieser Verbindung somit viel fester an Kohlenstoff und Sauerstoff gebunden, als das Brom in den analog zusammengesetzten Chlorbrom- und Bromverbindungen.

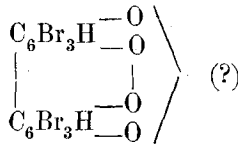
Trichlorresorcinbrom kann aus demselben Grunde kein Chlor, sondern nur Brom abgeben und hinterlässt einen Rückstand, welcher keine Halogenoxylgruppen mehr enthält und wahrscheinlich der Hauptmasse nach aus einem Körper von der Formel



besteht. Der Rückstand besitzt alle Eigenschaften der durch Erhitzen von Tribromphenolbrom und von Tetrabromdioxydiphenchinon-Brom erhaltenen Körper



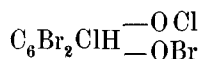
und



Alle dieser Substanzen sind bisher nicht krystallisiert erhalten worden und lösen sich leicht in Äther und Alkohol auf.

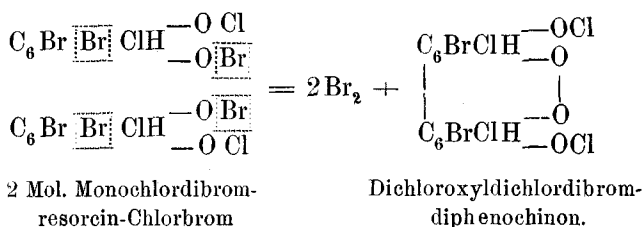
Monochlordibromresorcin-Chlorbrom spaltet glatt ein Molekül Brom ab und hinterlässt einen krystallinischen, in Äther unlöslichen Rückstand. Derselbe enthält, wie sich aus seinem Verhalten gegen Zinn und Salzsäure ergibt, noch gerade so, wie vor dem Erhitzen, die Hälfte seines Chlorgehaltes an Sauerstoff gebunden, es hat somit keine Atomwanderung stattgefunden.

Dadurch ist nachgewiesen, dass



beim Erhitzen das an Sauerstoff gebundene Bromatom und ein zweites, am Benzolkern befindliches, abgibt.

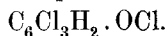
Da ferner der krystallinische Rückstand als Diphenylderivat erkannt wurde,¹ so müssen seine Entstehung und seine Formel in folgender Weise ausgedrückt werden:



Tribromresorcinbrom verhält sich dieser Verbindung ganz analog.

II. Derivate des Phenols.

Trichlorphenolchlor.



Zur Darstellung von Trichlorphenolchlor und Trichlorphenolbrom diente ein Trichlorphenol, welches aus der Fabrik des Herrn Dr. Theodor Schuchardt bezogen und „durch Einleiten von Chlor in verflüssigtes und auf 80° erwärmtes Phenol erhalten worden war. Mit dem Einleiten wurde aufgehört, als das Phenol beim Abkühlen auf 30° erstarrte“.

Erwärmt man dieses Präparat mit verdünnter Kalilauge, so geht nicht alles in Lösung, sondern es hinterbleibt ein geschmolzener Rückstand, welcher beim Abkühlen erstarrt und sodann durch Abfiltriren von der alkalischen Flüssigkeit getrennt

¹ Siehe auch Wiener Akademie-Berichte, 1878, II, October-Heft. — Berliner Berichte, 11, 2168.

werden kann. 500 Grm. rohes Trichlorphenol gaben 25 Grm. dieses Körpers, mithin 5 Procente.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet er lange Nadeln von angenehmem Geruch, welche bei 42° C. schmelzen und unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4H_2$
C	33·24	33·33
H	1·38	0·93
Cl	65·34	65·74

Demnach liegt ein Tetrachlorbenzol vor.

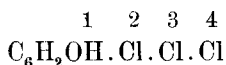
Vergleicht man die Eigenschaften dieses Tetrachlorbenzols mit der Beschreibung der drei isomeren Tetrachlorbenzole, welche Beilstein und Kurbatow¹ gegeben haben, so ergibt sich, dass es keinesfalls das symmetrische (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5) sein könne, dessen Schmelzpunkt zu 137—138° angegeben wird. Dagegen bleibt ein Zweifel bestehen, ob es mit dem unsymmetrischen (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 4 : 5) oder mit dem benachbarten (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) Tetrachlorbenzol identisch sei. Der Schmelzpunkt des ersteren ist zu 50—51°, der des letzteren mit 45—46° angegeben, während der Schmelzpunkt des aus Phenol erhaltenen Productes bei 42° liegt und sich mithin dem des benachbarten Tetrachlorbenzols mehr nähert.

Das unsymmetrische Tetrachlorbenzol soll beim Nitriren ein bei 21—22°, das benachbarte ein bei 64·5° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol geben. Mein Tetrachlorbenzol gab beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Product, welches auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, der Beginn des Schmelzens lag aber über 60°, es scheint also ein benachbartes Tetrachlorbenzol vorzuliegen.

Das Vorkommen von Tetrachlorbenzol in rohem Trichlorphenol lässt sich kaum anders als durch den Austausch der Hydroxylgruppe des Phenols gegen Chlor erklären. Gibt man

¹ Ann. Chem. Pharm., 192, 236.

nun zu, dass dieses Tetrachlorbenzol das benachbarte sei und und zieht man in Betracht, dass Trichlorphenol auch durch Chloriren des gewöhnlichen Dichlorphenols ($\text{OH} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) erhalten werden kann, so bleibt für das Trichlorphenol nur die Formel



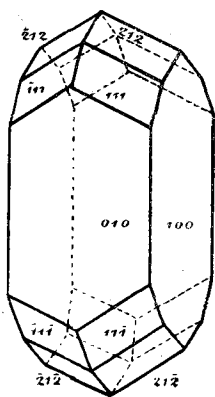
übrig. Andererseits sprechen mancherlei gewichtige Gründe dafür, dass die Chloratome sich in Bezug auf die Hydroxylgruppe in der Stellung $\text{OH} : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$ befinden. Zur Behebung dieses Widerspruches müssten weitere Versuche angestellt werden.

Trichlorphenolchlor. 50 Grm. Trichlorphenol werden in einer starkwandigen Flasche in verdünnter Kalilauge gelöst. Dann verdünnt man auf 500 CC. und setzt 500 CC. rauchende Salzsäure hinzu. Die ganze Flüssigkeit ist nunmehr durch das ausgeschiedene, sehr voluminöse Trichlorphenol in einen dicken Brei verwandelt, in welchen man Chlor einleitet. Die Einwirkung geht sehr langsam vor sich. Man lässt, nachdem man eine Chlorirung mit etwa 100 Grm. Braunstein vorgenommen hat, am besten einige Stunden stehen und chlorirt dann ein zweites, eventuell ein drittes Mal. Ballt sich das Trichlorphenol zu grösseren zusammenhängenden Massen, welche durch den Chlorstrom nicht zertheilt werden, so bläst man das Chlor durch einen Luftstrom aus, entleert in eine grosse Reibschale und zerreibt sorgfältig, dann chlorirt man neuerdings. Endlich nimmt der Niederschlag, welcher anfangs die ganze Flüssigkeit erfüllt hat, nur noch etwa ein Viertel derselben ein. Man entfernt das Chlor durch Durchleiten von Luft, filtrirt und presst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$
Cl. 61.43	61.21.

Das Trichlorphenolchlor bildet glänzende Säulen. Ich verdanke der Freundlichkeit des Herrn Prof. Ditscheiner die folgenden Angaben über deren Form.



Prismatisch. $a:b:c = 1:0.6159:$

0.5073.

Beobachtete Flächen: 111, 212,
010, 100.

	Beobachtet	Berechnet
010.111	= 53° 46'	*
111. $\bar{1}11$	= 42 45	*
010.100	= 90 0	90° 0'
010.212	= 69 42	69 52
$\bar{1}11.100$	= 111 25	111 23
111.100	= 68 38	68 37
212.100	= 64 50	64 54
212. $\bar{1}00$	= 114 50	115 6

Es schmilzt bei 119° und ist unzersetzt destillierbar.

Aus siedendem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren, ohne sich zu zersetzen.

Übergießt man Krystalle von Trichlorphenolchlor mit concentrirter Kalilauge, so färben sie sich schön blau, ohne ihre Form zu ändern. Beim Kochen zersetzen sie sich vollständig und liefern neben braunen amorphen Körpern viel Trichlorphenol. Kalte Salpetersäure ist ohne Einwirkung, kochende löst das Trichlorphenolchlor unter lebhafter Gasentwicklung auf.

Verhalten gegen Schwefelsäure. Das Trichlorphenolchlor verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure durchaus nicht analog dem Tribromphenolbrom, welches dabei quantitativ in das gewöhnliche Tetrabromphenol übergeht.

Das Trichlorphenolchlor entwickelt nämlich beim Erwärmen mit Schwefelsäure reichlich Salzsäure, gleichzeitig bräunt sich die Flüssigkeit. Gießt man sodann die ganze Masse in Wasser ein und destillirt mit Wasserdampf, so geht vornehmlich nur ein Körper über, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 64—65° schmilzt. Die Chlorbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O$
Cl. 54.01	53.92

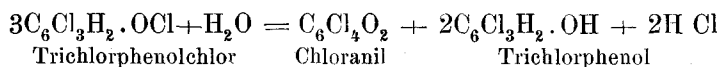
Derselbe ist somit Trichlorphenol.

Der bei der Destillation verbleibende Rückstand wurde abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Dabei gingen

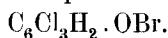
harzige Antheile in Lösung und es hinterblieben Krystallblättchen von dem Ansehen und den Eigenschaften des Chloranils, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurden:

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4O_2$
Cl. 57·40	57·72.

Die Zersetzung des Trichlorphenolchlores mit Schwefelsäure verläuft daher nach der Gleichung:



Trichlorphenolbrom.



50 Grm. Trichlorphenol werden in verdünnter Kalilauge gelöst und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Dann fügt man überschüssiges, in Salzsäure gelöstes Brom hinzu. Man lässt unter häufigem Schütteln einige Stunden stehen, filtrirt ab und krystallisirt aus Chloroform um. Man erhält kleine, wenig gefärbte Krystalle, welche bei 99° schmelzen.

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_2 \cdot OBr$
Cl. 39·24	38·52
Br. 28·58	28·93.

Erhitzt man das Trichlorphenolbrom über seinen Schmelzpunkt, so entweicht Brom und es hinterbleibt eine amorphe Masse.

Schmilzt man es unter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in Trichlorbromphenol $C_6Cl_3Br \cdot OH$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die folgenden Zahlen gab:

Gefunden	Berechnet für C_6Cl_3BrHOH
Cl. 37·61	38·52
Br. 29·71	28·93.

Das Trichlorphenolbrom verhält sich somit dem Tribromphenolbrom vollkommen analog.

Einwirkung von Chlor auf Tribromphenol. Lässt man einen Chlorstrom auf Tribromphenol einwirken, welches in verdünnter Salzsäure suspendirt ist, so wird dasselbe nach und

nach in eine körnige Masse von weit geringerem Volumen verwandelt.

Beim Umkrystallisiren eines derartigen Productes aus Chloroform wurden kleine glänzende Krystalle erhalten, welche sich bei der Analyse als nicht homogen erwiesen, sondern aus zwei oder mehreren isomorphen Substanzen bestanden. Durch fractionirte Krystallisation wurden Partien mit verschiedenen Chlor- und Bromgehalt erhalten, eine genaue Trennung war aber nicht leicht zu erzielen, wesshalb ich auf diesen mir nicht sehr wesentlich scheinenden Versuch nicht weiter einging. Aus den Analysen der einzelnen Fractionen, sowie jener substituirtten Phenole, welche sie mit saurem schwefligsaurem Natron geben, kann aber gefolgert werden, dass sich bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromphenol gleichzeitig

$C_6Br_3H_2 \cdot OBr$ Tribromphenolbrom,

$C_6Br_2ClH_2 \cdot OBr$ Monochlordibromphenolbrom,

$C_6BrCl_2H_2 \cdot OBr$ Dichlormonobromphenolbrom,

und vielleicht noch chlorreichere Producte bilden.

Eingleiches Verdrängen von am Benzolkern gebundenem Brom wurde oben bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromresorcin beschrieben. Beim Tribromphenol muss man sich vorstellen, dass ein Theil des verdrängten Broms auf unangegriffenes Tribromphenol einwirkt und dieses in Tribromphenolbrom verwandelt.

Vor Kurzem hat Langer ¹ das Hexachlorphenol $C_6Cl_5 \cdot OCl$ beschrieben.

Es ist mir bisher nicht gelungen, dasselbe direct aus Pentachlorphenol zu erhalten, es scheint mir aber gewiss, dass es möglich sein wird, durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Ziele zu gelangen.

¹ Berl. Ber., 15.