

## Notizen über Halogenderivate.

Von R. Benedikt und M. v. Schmidt.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

### 1. Über die Verdrängung von Brom durch Chlor.

Behandelt man in Wasser suspendirtes Tribromresorcin mit Chlorgas, so bildet sich ein Derivat des Monochlordibromresorcins; es wird somit ein Theil des Broms durch Chlor verdrängt. Ganz ähnlich verhält sich Tribromphenol.<sup>1</sup> Es war uns nun für einige Versuche wichtig, zu wissen, ob diese Verdrängung unter Umständen eine vollständige sein könne.

Wir lösten vorerst 5 Grm. wasserfreies Tribromphenol in circa 30 CC. Chloroform auf und leiteten durch mehrere Stunden Chlorgas zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Kochen hindurch. Dabei trat keine Braunfärbung ein und beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb unverändertes chlorfreies Tribromphenol.

Stellt man den Versuch hingegen in eisessigsaurer Lösung an, so wird in der Siedehitze alles Brom ausgeschieden. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge von Chloranil in gelben Blättchen aus; die Mutterlauge gibt beim Verdunsten Krystalle, welche mit geringen Mengen eines zu Thränen reizenden Öles verunreinigt sind. Entfernt man das letztere durch Absaugen und krystallisirt aus kochendem Wasser um, so erhält man reines Trichlorphenol.

Somit ist nachgewiesen, dass Brom in organischen Verbindungen unter Umständen vollständig durch Chlor ersetzt werden kann.

---

<sup>1</sup> Benedikt. Monatshefte f. Ch. IV, 223.

## 2. Über die Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphloroglucin.

Jodderivate der Fettreihe sind wiederholt durch Erwärmen der betreffenden Chlor- und Bromderivate mit alkoholischer Jodkaliumlösung erhalten worden. Die Reaction gelingt auch mit aromatischen Verbindungen, z. B. Benzylchlorid,<sup>1</sup> wenn sie in den Seitenketten und nicht im Kerne substituirt sind. Über das Verhalten der letzteren Classe von Verbindungen gegen Jodkalium haben wir keine Angaben gefunden. Wir haben nun gehofft, mit Hilfe dieser Reaction zu dem noch unbekanntem Trijodphloroglucin zu gelangen.

Vorversuche mit Tribromphenol und Tribromresorcin gaben ein wenig günstiges Resultat.

Tribromphenol verändert sich beim Kochen mit wässriger Jodkaliumlösung gar nicht, Tribromresorcin macht dabei etwas Jod frei, während sich die Lösung trübt, die Hauptmasse der Substanz bleibt aber unverändert.

Die Einwirkung von Jodkalium auf Tribromphloroglucin ist hingegen eine ziemlich energische, der Verlauf der Reaction ist von den Mengenverhältnissen abhängig.

Kocht man 1 Theil Tribromphloroglucin (1 Mol.) mit 15 Theilen Wasser und 0·8—1 Theil Jodkalium ( $2-2\frac{1}{2}$  Mol.), so entweichen bald beträchtliche Mengen Jod und es bildet sich ein schwerer Niederschlag, welcher ein heftiges Stossen der Flüssigkeit bewirkt.

Er wurde abfiltrirt, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6BrJ_2H_3O_3$
C. . . . .	15·80	15·75
H . . . . .	0·94	0·65
Br. . . . .	16·98	17·51
J . . . . .	54·77	55·58
O . . . . .	—	10·50.

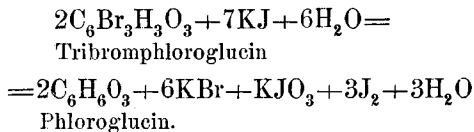
<sup>1</sup> V. Meyer. Berl. Ber. 10, 311.

Diese Verbindung ist somit Bromdijodphloroglucin  $C_6BrJ_2(OH)_3$ . Sie bildet bräunliche Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter Jodabgabe zersetzen, ohne zu schmelzen.

Derselbe Körper entsteht in geringerer Menge, wenn man Tribromphloroglucin statt mit zwei, mit drei oder vier Molekülen Jodkalium kocht. Die Bildung eines Trijodphloroglucins wurde nie beobachtet, hingegen gehen mit der grösseren Menge des angewandten Jodkaliums stets auch grössere Mengen der Substanz in Form eines krystallisirbaren Körpers in Lösung.

Kocht man endlich mit 7 Molekülen Jodkalium, so entsteht ausschliesslich diese Verbindung; nach dem Erkalten bleibt Alles gelöst. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren wurde ein Rückstand gewonnen, welcher zur Entfernung des noch anhaftenden Jodes mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und sodann zweimal aus Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Krystalle erwiesen sich brom- und jodfrei und waren leicht mit Phloroglucin zu identificiren; dasselbe bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



### 3. Über die Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol.

Darstellung von Pentachlorphenol. Merz und Weith<sup>1</sup> schmelzen zur Darstellung von Pentachlorphenol 3 Theile Phenol mit 1 Theil Antimonchlorür im Wasserbade und chloriren sodann im Kochsalzbade bis zur Erschöpfung. Wir haben nach diesem Verfahren nur geringe Ausbeuten erhalten und dasselbe deshalb in folgender Weise modificirt.

5 Theile käufliches Trichlorphenol werden mit 1 Theil Antimonchlorür im Paraffinbade bei 200–220° chlorirt. Der Kolben, in welchem die Operation ausgeführt wird, steht mit

<sup>1</sup> Berl. Ber. 5, 458.

einem durch die Luft gekühlten, weiten Rückflussrohre in Verbindung. Das schwarze Product wird in verdünnte Sodalösung eingegossen, gekocht, abfiltrirt und das Kochen mit sehr verdünnten Sodalösungen so oft wiederholt, als noch etwas in Lösung geht. Die Filtrate fällt man mit Salzsäure aus, der Niederschlag wird abgepresst und zuerst aus verdünntem Weingeist, dann am besten aus Chloroform umkrystallisirt. Das Umkrystallisiren aus siedendem Ligoïn ist für grössere Mengen Pentachlorphenol nicht zu empfehlen, weil die Löslichkeit eine zu geringe ist; das Pentachlorphenol wird aber auf diese Weise am reinsten und zwar in Form grösserer, messbarer Krystalle erhalten.

Die Ausbeute betrug im Mittel 30 Percent vom angewandten Trichlorphenol.

Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol. Suspendirt man Pentachlorphenol in der für das Trichlorphenol beschriebenen Weise<sup>1</sup> in verdünnter Salzsäure und leitet Chlor ein, so bleibt das Pentachlorphenol sehr lange unverändert und erst nach mehrtägiger Einwirkung findet man es meist vollständig in ein dünnflüssiges, zu Thränen reizendes Öl verwandelt, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrt und nicht weiter untersucht wurde.

Nur einmal wurde an Stelle dieses Öles ein festes Product erhalten. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Ligoïn schied sich zuerst unverändertes Pentachlorphenol aus, die Mutterlauge gab beim Verdunsten grosse, wohlausgebildete gelbe Krystalle, welche bei 46° schmolzen und beim Erhitzen Chlor abgaben.

Bei der Chlorbestimmung wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O
Cl. . . . .	70·68	70·77.

Erwärmt man diese Substanz mit Zinn und Salzsäure, so wird die anfangs geschmolzene, gelbe Masse bald fest und weiss, und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Pentachlorphenols.

<sup>1</sup> Monatshefte f. Ch. IV, 233.

Somit müsste diese Verbindung als Pentachlorphenolchlor  $C_6Cl_5OCl$  angesprochen werden. Gegen diese Auffassung spricht aber der niedrige Schmelzpunkt, wie sich aus der Vergleichung mit den Schmelzpunkten der bereits bekannten Chlor- und Bromderivate des Phenols ergibt:

Tribromphenol	92°	Tribromphenolbrom	118°
Tetrabromphenol	120°	Tetrabromphenolbrom	121°
Pentabromphenol	222°	Pentabromphenolbrom	128°
Trichlorphenol	67—68°	Trichlorphenolchlor	119°
Pentachlorphenol	186—187°	Pentachlorphenolchlor	?

Zudem ist von Langer<sup>1</sup> durch Chloriren von Pentachloranilin in Eisessig ein Körper erhalten und als Hexachlorphenol  $C_6H_5OCl$  bezeichnet worden, welcher bei 106° schmilzt und somit weit besser in die obige Reihe hineinpasst.

Wir haben uns nun bemüht, Langer's Hexachlorphenol direct aus Phenol herzustellen und zu diesem Zwecke 20 Grm. Pentachlorphenol durch ganz gelindes Erwärmen in 150 CC. Eisessig gelöst, Chlor eingeleitet und hierauf in eine Schale ausgegossen. Nach 24 Stunden hatte sich der grösste Theil des Reactionsproductes ausgeschieden; es wurde aus Petroleumäther umkrystallisirt und sodann analysirt.

	Gefunden		Berechnet für $C_6Cl_8O$
C . . . . .	19·26		19·35
H . . . . .	0·20		—
Cl . . . . .	76·33	76·85	76·34
O . . . . .	—		4·31.

Dieser Körper ist somit nicht das gesuchte Hexachlorphenolchlor, sondern ein Additionsproduct desselben, Hexachlorphenolchlorid  $C_6Cl_5O.Cl.Cl_2$ . Es bildet zollgrosse, wohl ausgebildete, glänzende, farblose bis weingelbe Säulen, welche bei 102° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren. Von warmer Kalilauge wird es unter Zersetzung

<sup>1</sup> Berl. Ber. 15, 1331.

gelöst, aus der gelben Flüssigkeit fällt Salzsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag. Von Zinn und Salzsäure wird es zu Pentachlorphenol reducirt.

Die vom Hexachlorphenolchlor abgessenen, eisessigsäuren Mutterlaugen wurden mit Wasser vermischt und mit Ligroin ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein geringer Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren einen Chlorgehalt von 70·03 Procenten besass, bei circa 100° schmolz und somit wahrscheinlich mit dem Hexachlorphenol Langer's identisch ist.

Sowohl der letztgenannte, als der bei 46° schmelzende Körper sind so schwer zu beschaffen, dass wir uns genöthigt sahen, von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abzu- sehen, so interessant es auch wäre, diesen merkwürdigen Isomeriefall aufzuklären.

---

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass sowohl das Trichlorphenolchlor als das Hexachlorphenolchlorid mit Benzol und Chloraluminium angenehm riechende Öle geben, wahrscheinlich Tri- und Pentachlorphenoläther  $C_6Cl_3H_2 \cdot OC_6H_5$  und  $C_6Cl_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ .

---