

# Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol

## XX. Mitteilung über Bromphenole<sup>1</sup>

Von

Moritz Kohn und Georg Dömötör

(Mit 7 Textfiguren)

Mit krystallographischen Messungen von C. Hlawatsch

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1926)

Für die Bromierung des Phenols zum Pentabromphenol ist bisher im hiesigen Laboratorium stets nach der Bodroux'schen Methode,<sup>2</sup> bei der das Aluminium als Katalysator verwendet wird, gearbeitet worden. Das Verfahren ist in der Arbeit von M. Kohn und A. Fink<sup>3</sup> eingehend beschrieben. Die dort angegebene Vorschrift hat sich auch durchaus bewährt, aber sie bietet bei ihrer Handhabung in größerem Stile immerhin verschiedene Unannehmlichkeiten. Jedes einzelne, in das Brom eingetragene Aluminiumstückchen entzündet sich und, wenn das brennende Aluminium an die Glaswand ankommt, besteht die Gefahr des Springens der manchmal beträchtliche Brommengen enthaltenden Gefäße. Außerdem kommt in Betracht, daß viel Zeit vergeht, bis die ganze erforderliche Aluminiummenge mit dem Brom in Reaktion getreten ist. Schließlich muß das Eintragen des Phenols in die völlig erkaltete Lösung des Aluminiumbromids in überschüssigem Brom nur sehr langsam und vorsichtig vorgenommen werden, da es sonst wegen der großen Heftigkeit der Reaktion leicht vorkommen kann, daß Substanz und Brom aus dem Pulverglas herausgeschleudert werden.

M. Kohn und L. Schwarz<sup>4</sup> haben im hiesigen Laboratorium bei der Bromierung des  $\alpha$ -Naphthols zum Pentabrom- $\alpha$ -Naphthol bei der, nach den Literaturangaben ebenfalls Aluminium als Katalysator empfohlen wird, das Aluminium mit gutem Erfolg durch Eisenpulver ersetzen können.

Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, auch die Umwandlung verschiedener Chlorphenole in Pentahalogenphenole bei Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator auszuführen.

---

<sup>1</sup> XIX. Mitteilung über Bromphenole: M. Kohn und A. Segel: Gebromte Nitro- und Dinitrokresole. Monatshefte für Chemie, 1925.

<sup>2</sup> Comptes rendus, 126, 1283.

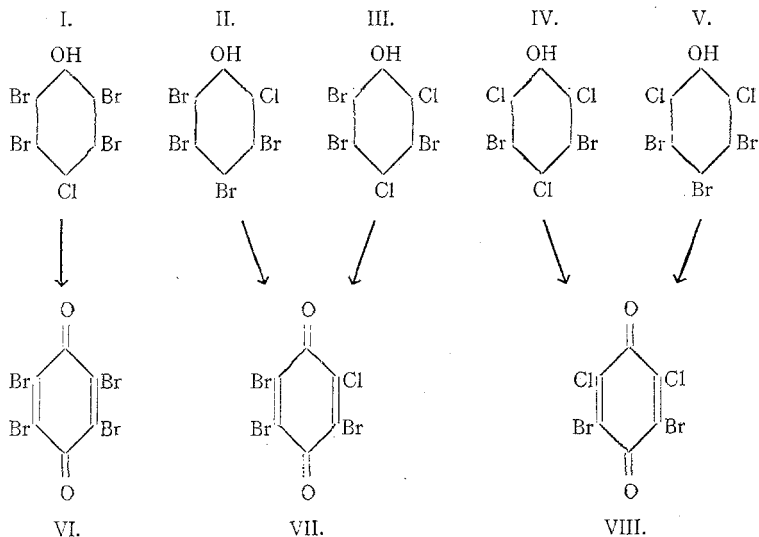
<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 183 (1923).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 349 ff. (1925).

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die Schwierigkeiten, die das Bodroux'sche Verfahren bietet, durch die Einführung des Eisenpulvers entfallen. Die Bromierung ist viel leichter durchführbar als bei der Aluminiummethode, nimmt weniger Zeit in Anspruch, gestattet das Arbeiten in gewöhnlicher, offener Porzellanschale und liefert bei sorgfältiger Arbeit nahezu quantitative Ausbeuten.

Diese Methode eignet sich trefflich zur Umwandlung der Phenole in Pentahalogenphenole, so daß im hiesigen Laboratorium seit ihrer Einführung das Bodroux'sche Verfahren überhaupt verlassen worden ist. Die durch die Eisenmethode erhaltenen, fast weißen Rohprodukte sind von solcher Reinheit, daß ein Umkrystallisieren für verschiedene Verwendungen völlig überflüssig ist.

Aus Parachlorphenol wurde durch die Halogenierung nach der Eisenmethode das Parachlortetrabromphenol (I.), aus Orthochlorphenol das Orthochlortetrabromphenol (II.), aus 2,4-Dichlorphenol das 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol (III.), aus 2,4,6-Trichlorphenol das 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenol (IV.) dargestellt.



Da das 2,6-Dichlorphenol viel zu schwer zugänglich ist, um als Ausgangsmaterial für präparative Zwecke in Betracht zu kommen, haben wir den, von M. Kohn und S. Sußmann<sup>1</sup> bereits angegebenen Umweg einschlagen müssen. Wir sind vom Parabromphenol ausgegangen, haben dasselbe durch Chlorierung in Eisessiglösung mit zwei Molen Chlor in das 2,6-Dichlor-4-bromphenol umgewandelt, und das letztere nach der Eisenmethode, durch Einwirkung von

<sup>1</sup> Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole. XVIII. Mitteilung über Bromphenole. Monatshefte für Chemie, 46, p. 575 ff. (1925).

Brom, halogeniert. Wir erhielten so das 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromphenol (V).

Die sämtlichen, von uns dargestellten, Pentahalogenphenole sind durch Behandeln mit Alkali und Dimethylsulfat in die Methyläther und durch Alkali und Benzoylchlorid in die Benzoylderivate umgewandelt worden. Bemerkenswert ist, daß alle pentahalogenierten Methyläther unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destillieren.

Von warmer, rauchender Salpetersäure werden die hier beschriebenen Pentahalogenphenole oxydiert. In allen Fällen erhält man Tetrahalogenchinone. Aus Parachlortetrabromphenol entsteht gewöhnliches Bromanil (VI.), aus 2,4-Dichlor-3,5,6-tribromphenol und aus Orthochlortetrabromphenol entsteht durch die Salpetersäureoxydation Tribromchlorchinon (VII.), aus 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenol und aus 2,6-Dichlor-3,4,5-tribromphenol das Dichlordibromchinon (VIII.).

Die Tetrahalogenchinone wurden durch die Analysen und durch ihren, gegen 300° liegenden Zersetzungspunkt identifiziert.

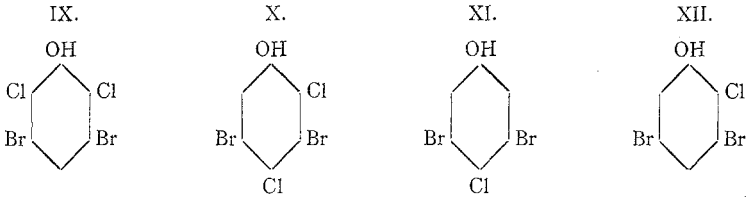
Von den Pentahalogenphenolen ist bisher nur das Pentabromphenol von M. Kohn und A. Fink<sup>1</sup> mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt worden. Wir haben daher sämtliche von uns dargestellten, pentasubstituierten Chlorphenole der Entbromungsreaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid unterworfen. Derartige Versuche schienen uns schon aus dem Grunde wichtig, da wir erwarten konnten, dabei festzustellen, welche Halögenatome austauschbar sind.

Wir haben bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf die von uns dargestellten Pentahalogenphenole (I. bis V.) beobachtet, daß überall die ortho- und paraständigen Bromatome gegen Wasserstoff glatt ausgetauscht werden, hingegen die Chloratome und die metaständigen Bromatome nicht angreifbar sind. In keinem, der von uns untersuchten Fälle haben wir den Austausch eines Chloratoms oder eines metaständigen Bromatoms gegen Wasserstoff feststellen können. Es scheint mithin, daß im Molekül vorhandene Chloratome den Austausch der zum Hydroxyl metaständigen Bromatome gegen Wasserstoff verhindern, während frühere, aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangene Arbeiten gezeigt haben, daß Methylgruppen<sup>2</sup> im Molekül die Austauschbarkeit von metaständigen Bromatomen gegen Wasserstoff erleichtern. Die Dehalogenierung mit Aluminiumchlorid ist demnach eine spezifische Entbromungsreaktion. Sie bietet einen einfachen Weg zur Auffindung verschiedener, bisher unbekannter Chlorbromphenole. Das 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenol (IV.) bleibt bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid völlig unangegriffen. Hingegen liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen 2,6-Dichlor-3,4,5-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 44, 183 (1923).

<sup>2</sup> M. Kohn und M. Jawetz, Monatshefte für Chemie, 44, 195 u. f. (1923).  
M. Kohn und J. Wiesen, Monatshefte für Chemie, 45, 251 u. f. (1924).

tribromphenol (V.), das 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromphenol (IX.); das 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenol (III.), das 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromphenol (X.); das Parachlortetrabromphenol (I.) das 4-Chlor-3, 5-dibromphenol (XI.); schließlich das Orthochlortetrabromphenol (II.) das 2-Chlor-3, 5-dibromphenol (XII.).



Die letzten zwei Trihalogenphenole sind bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar.

Die neuen Tri- und Tetrahalogenphenole wurden in die Methyläther übergeführt. Alle vier Methyläther sind bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar.

Es ist uns zunächst aufgefallen, daß das 4-Chlor-3, 5-dibromphenol fast um  $35^\circ$  höher siedet, als das 2-Chlor-3, 5-dibromphenol. Bezüglich der Siedepunkte der Anisole hat sich aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial ergeben, daß dieselben meist niedriger liegen als die der Phenole. Tatsächlich siedet auch, das 4-Chlor-3, 5-dibromanisol um  $20^\circ$  niedriger als das zugehörige Phenol. Im Gegensatz dazu siedet das 2-Chlor-3, 5-dibromanisol um etwa  $6^\circ$  höher als das 2-Chlor-3, 5-dibromphenol.

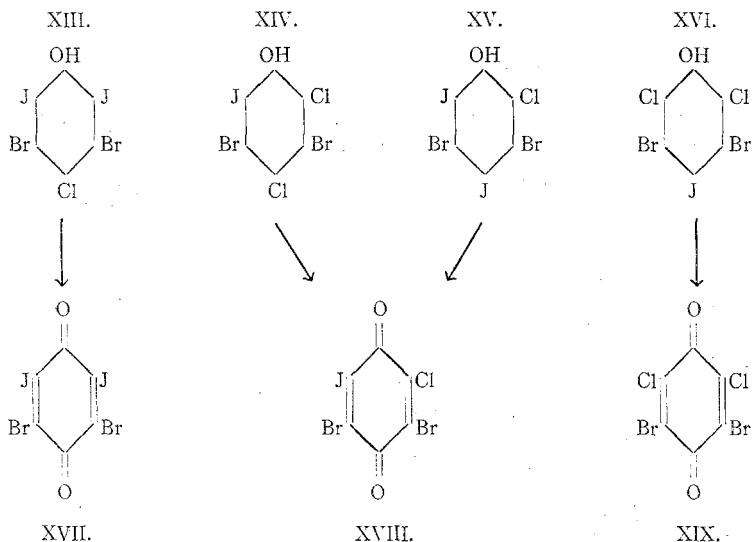
Bei der Durchsicht der Literatur haben wir uns indeß überzeugt, daß auch bei den Siedepunkten des Ortho- und des Parachlorphenols und der zugehörigen Anisole ähnliche Verhältnisse beobachtet worden sind, wie sie im Vorangehenden für die Siedepunkte des *o*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenols, des *p*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenols und die Methyläther der beiden letzteren Phenole dargelegt worden sind. Denn das Orthochlorphenol siedet bei  $175$  bis  $176^\circ$ , das Parachlorphenol siedet sogar um etwa  $40^\circ$  höher, bei  $217^\circ$ . Hingegen siedet das Orthochloranisol um  $20^\circ$  höher als das freie Phenol, nämlich bei  $195$  bis  $196^\circ$ , während das Parachloranisol fast um  $20^\circ$  niedriger, bei  $198$  bis  $202^\circ$ , siedet als das Parachlorphenol.

Die Nitrierung des 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromanisols ergibt das 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitroanisole; des 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromanisols das 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitroanisole; des 4-Chlor-3, 5-dibromanisols das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-dinitroanisole; des 2 Chlor-3, 5-dibromanisols das 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitroanisole.

Alle diese Nitrokörper wurden durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethyliert, wobei wir zu den entsprechenden Nitrohalogenphenolen gelangt sind.

Wir erhielten ferner bei der Jodierung aus 2,6-Dichlor-3,5-dibromphenol (IX.) das 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-jodphenol (XVI.); aus 2,4-Dichlor-3,5-dibromphenol (X.) das 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodphenol (XIV.); aus 4-Chlor-3,5-dibromphenol (XI.) das 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dijodphenol (XIII.); aus 2-Chlor-3,5-dibromphenol (XII.) das 2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dijodphenol (XV.).

Durch Behandeln mit Alkali und Dimethylsulfat wurden die entsprechenden Methyläther gewonnen.



Bei der Oxydation der genannten vier Chlorbromjodphenole entstehen durch Austritt des zum Hydroxyl paraständigen Halogenatoms die erwarteten Chinone. Aus 2,6-Dichlor-3,5-dibrom-4-jodphenol (XVI.) das 2,6-Dichlor-3,5-dibromchinon (XIX); aus 2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-jodphenol (XIV.) das 2-Chlor-3,5-dibrom-6-jodchinon (XVIII.); aus 2-Chlor-3,5-dibrom-4,6-dijodphenol (XV.) entsteht ebenfalls das 2-Chlor-3,5-dibrom-6-jodchinon (XVIII.); aus 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dijodphenol (XIII.) erhielten wir das von M. Kohn und A. Rosenfeld<sup>1</sup> schon beschriebene 2,6-Dijod-3,5-dibromchinon (XVII.).

Der Nachweis der Bildung dieser Chinone bei der Oxydation der Jodierungsprodukte der von uns entdeckten neuen Chlorbromphenole bietet aber auch eine wertvolle Bestätigung für die Richtigkeit unserer Angaben über die Stellung der Halogenatome in den genannten Chlorbromphenolen.

R. Benedikt<sup>2</sup> hat bereits vor vielen Jahren die Einwirkung von Chlor auf das Tribromphenol untersucht. Er hat beobachtet,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 116 (1925).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 4, 604 (1883).

daß das Tribromphenol bei der Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung unverändert bleibt, während in Eisessiglösung vollständige Verdrängung des Broms durch Chlor erfolgt und reines Trichlorphenol gebildet wird.

Wir haben Trijodphenol nach der Bodroux'schen Methode in Gegenwart von Aluminium mit überschüssigem Brom zu bromieren versucht. Dabei haben wir beobachtet, daß sämtliche drei Jodatome durch Brom ersetzt werden; denn das Reaktionsprodukt ist reines Pentabromphenol.

### 2, 4-6-Trichlor-3, 5-dibromphenol (IV).

100 g käufliches Trichlorphenol (Kahlbaum) werden in einer geräumigen Porzellanschale mit einer Messerspitze Eisenpulver innig vermischt, gelinde erwärmt und dann die dreieinhalb- bis vierfache der theoretisch erforderlichen Menge an Brom zugefügt. Wegen der Hygroskopizität des entstehenden Bromwasserstoffs muß der Rand der Schale ununterbrochen mit einer leuchtenden Flamme erhitzt werden, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Nur so gelingt eine vollständige Bromierung. Man läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das unverbrauchte, überschüssige Brom wird nach beendeter Reaktion (wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt), auf dem siedenden Wasserbade verjagt. Zur Reinigung muß das Rohprodukt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad mit 300  $cm^3$  Salzsäure (1 : 1) erwärmt und sodann damit in der Reibschale gründlich verrieben werden. Die erhaltene, feinpulverige Substanz wird mit verdünnter Salzsäure, nachher mit Wasser gut gewaschen, um Brom und Eisenbromid vollständig zu entfernen. Hierauf wird zunächst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, neuerlich pulverisiert und schließlich zur Befreiung der letzten Reste von Feuchtigkeit im Xylolbad getrocknet.

Für die Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert, nachher über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum getrocknet. Fp.  $204^\circ$ .<sup>1</sup>

Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisierter Substanz entspricht der Theorie.

I. 3·260 mg Substanz lieferten 2·390 mg  $CO_2$  und 0·15 mg  $H_2O$ .

II. 4·139                      >                      >                      3·094                      Halogen.

Gef.: I. 19·99% C, 0·51% H; II. 74·75% Halogen;

ber. für  $C_6HOCl_3Br_2$ : 20·27% C, 0·28% H, 74·95% Halogen.

Das mir<sup>2</sup> übergebene Präparat zeigt dünne Prismen, in deren Längsrichtung die Richtung des kleineren Brechungsexponenten  $\alpha$  liegt, durch die breiteste Fläche sieht man im konvergenten Lichte eine optische Normale oder vielleicht eine sehr stumpfe Bisektrix. Die spitze Bisektrix ist  $\alpha$ . Dispersion der Doppelbrechung  $\rho > \nu$ .

<sup>1</sup> Sämtliche, in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert, während alle Siedepunkte unkorrigiert sind.

<sup>2</sup> Dr. C. Hlawatsch.

Gleiche optische Orientierung zeigen die langen, spießigen Krystalle, welche man aus der Lösung in Benzol, in Benzol + Ligroin oder in Alkohol erhält. Diese Krystalle sind an der Luft beständig. Sie sind aber schlecht ausgebildet, namentlich die Kopfflächen sind, soweit man überhaupt solche beobachten kann, matt und geben keinen Reflex. Die aus Benzol erhaltenen waren durch Wachstum in zwei Perioden häufig so ausgebildet, daß sich an eine lange, dünne Nadel breitere Flügel ansetzten. Der ebene Winkel, den die Längskante mit der Trace der Endfläche bildet, wechselt, er beträgt bald zirka  $25^\circ$ , bald  $16^\circ$ , dem letzteren Werte entsprechen auch Schimmereinstellungen und ein ähnlicher Winkel bei Para-Chlor-tetrabromphenol ( $16^\circ 57'$ ).

Die Winkel der Längszone zeigen ebenfalls Ähnlichkeit mit denen der Orthodomenzone des genannten Körpers, nur ist hier die Fläche  $r = 101$  am breitesten entwickelt. Diese scheint auch Spalt- und Zwillingfläche zu sein. Die übrigen Flächen sind:  $a$  (100),  $c$  (001),  $h$  (102),  $t$  (201), ferner eine unsichere Fläche  $j = (304)$ .

An den aus Alkohol gewonnenen Krystallen fehlt in der Regel die Fläche  $a$  (100). Aus den ziemlich schlechten Messungen, die später mit denen an anderen Derivaten der Gruppe publiziert werden sollen, ergeben sich folgende Elemente:  $a : b : c = 3 \cdot 01694 : 1 : 3 \cdot 5548$ ,  $\beta = 101^\circ 28 \cdot 9'$ ,  $c : a = p_0$  (Gdt.)  $= 1 \cdot 13766$ . Dieses letztere Verhältnis kann innerhalb einer Einheit der dritten Dezimale als gesichert angesehen werden, der Winkel  $\beta$  ist auf zirka  $3'$  genau.

Bei den Versuchen, bessere Krystalle zu erhalten, stellte sich heraus, daß die Substanz aus Aceton durch Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Abkühlen rhombische Krystalle gibt, die aber an der Luft sehr rasch trüb und matt werden und also wohl Krystallacetone enthalten. Genauere Messungen konnten darum an denselben nicht vorgenommen werden; soweit als die bald in einen Lichthof übergehenden Reflexe gestattet, wurde ein Prismenwinkel von  $60^\circ 16'$  gemessen, als Endfläche tritt ein Doma oder eine Pyramide auf, die Poldistanz der letzteren betrug zirka  $24 \cdot 5^\circ$ , auf der breiteren Fläche, der Prismenzone, welche (010) entspricht, kann man unter dem Mikroskope am feuchten Präparat einen ebenen Winkel an der Spitze von  $43 \cdot 7^\circ$  (Normalenwinkel) messen, was ebenfalls der Trace einer Pyramide (111) mit obgenannter Poldistanz entspricht.

Danach wäre das Achsenverhältnis angenähert  $a : b : c = 0 \cdot 57716 : 1 : 0 \cdot 226$ . Im polarisierten Lichte zeigen die Kr. stets gerade Auslöschung, im konvergenten erblickt man durch (010) eine spitze Bisektrix mit wechselndem Achsenwinkel, dünnere Kr. zeigen einen Achsenwinkel  $2E$  um  $\alpha$  von  $37^\circ$ , dickere einen solchen von  $71^\circ$ . Die Achsenebene liegt senkrecht zur Längsrichtung. Doppelbrechung stark  $\rho > v$  (unternormale Farben).

Aus Eisessig wurden nur schlecht meßbare, dünne Nadeln erhalten, die ebenfalls an der Luft trüb wurden. Sie zeigten, feucht unter dem Mikroskop untersucht, teils gerade Auslöschung, teils schiefe. In ersterem Falle liegt  $\alpha'$  in der Längsrichtung, im konvergenten Lichte ist kein charakteristisches Bild zu erkennen, die anderen zeigten einen Winkel  $\alpha'$  zur Längsrichtung von 24 bis  $30^\circ$ , im Konoskop etwas außerhalb des Gesichtsfeldes eine opt. Achse, das Bild ist asymmetrisch. Am Goniometer wurden in der Längszone 3 (mit Gegenfläche 6) Flächen beobachtet, die breitere lag ziemlich symmetrisch zu den beiden anderen, deren Winkel  $\varphi = 42 \cdot 5^\circ$  beträgt. Danach sind die Krystalle monosymmetrisch, in der Prismenzone (100) und (110), Kopffläche wurde nur eine mit Poldistanz von  $33 \cdot 5^\circ$  beobachtet, das Achsenverhältnis ist also nicht berechenbar. Zweifelsohne sind diese Krystalle nicht isomorph mit den Eisessig enthaltenden, triklinen (pseudo-hexagonalen) des 3, 5-Cl-2, 4, 6-Br-Phenols; ob sie überhaupt die gleiche Menge Eisessig enthalten, ist fraglich.

### 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromanisol.

20 g 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenol wurden in einem Weitkalkolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20prozentiger Kalilauge übergossen und das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Der ausgeschiedene, feste Methyläther

wird abgesaugt, mit 10 prozentiger warmer Kalilauge verrieben, mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gründlich ausgewaschen. Aus 96 prozentigem Alkohol krystallisieren dünne, verfilzte Nadeln, die bei 127° schmelzen.

I. 20·730 *mg* Substanz lieferten 17·210 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·780 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1454 *g* » » nach Zeisel 0·0882 *g* AgJ.

Gef.: I. 22·640% C, 0·960% H; II. 8·010% OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: 22·750% C, 0·820% H, 8·400% OCH<sub>3</sub>.

Das Anisol ist bei 336 bis 340° und 747 *mm* Druck zum größten Teile unzersetzt destillierbar.

### Benzoylderivat des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenols.

Das Benzoylderivat wird durch Benzoylierung in alkalischer Lösung mittels Benzoylchlorids erhalten, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet. Der Körper ist in siedendem Benzol leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich glänzende körnige Krystalle aus. Fp. 196°.

I. 19·920 *mg* Substanz lieferten 23·830 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·720 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·904 » » 4·790 CO<sub>2</sub> » 0·480 H<sub>2</sub>O.  
 III. 4·080 » » 2·380 Halogen.

Gef. I.: 33·630% C, 0·970% H; II. 34·240% C, 1·370% H; III. 58·330% Halogen.

ber. für C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: 33·970% C, 1·110% H, 57·960% Halogen.

### Oxydation des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenols zum Dichlor-dibromchinon (VIII).

10 *g* 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dibromphenol wurden mit 40 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure kurze Zeit auf dem Drahtnetz erhitzt, bis die Oxydation unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt ab, gießt auf Eisstücke und saugt ab. Zur Reinigung wird das Chinon mit warmem Alkohol verrieben, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Schöne, gelbe Blättchen, die bis 280° noch nicht schmelzen.

Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß Dichlordibromchinon vorliegt.

I. 31·550 *mg* Substanz lieferten 24·600 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·80 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·374 » » 2·334 *mg* Halogen.

Gef.: I. 21·270% C, 0·030% H; II. 69·170% Halogen.

ber. für C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 21·510% C, 0·000% H. 68·940% Halogen.



## 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenol (III).

100 g 2, 4-Dichlorphenol (dargestellt aus Phenol nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Sußmann<sup>1</sup> werden in einer großen Porzellanschale mit etwas mehr als 1 Mol Brom versetzt. Ist die Bildung des 2, 4-Dichlor-6-bromphenols erfolgt, so streut man ein wenig Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und fährt mit dem Zufügen des Broms fort. Da die geringste Menge von Feuchtigkeit die Reaktion verzögern, sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen des Randes der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn der vierfache Überschuß an Brom schon zugefügt ist, gibt man noch etwas Eisenpulver dazu, rührt um und läßt mehrere Stunden stehen. Dann wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbad verdampft, die steinharte Masse eine halbe Stunde mit Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit der Säure verrieben, abgesaugt, um vom Brom und Eisenbromid zu befreien, mit verdünnter Salzsäure, danach mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und schließlich aus Eisessig umkristallisiert. Fp. 209°.

3·748 mg Substanz lieferten 2·904 mg Halogen.

Gef.: 77·48% Halogen;

ber. für  $C_6HOCl_2Br_3$ : 77·73% Halogen.

Aus Alkohol erhält man bei langsamem Verdunsten meist etwas skelettartig entwickelte oder etwas spießige Krystalle von schwachgelblicher Färbung. Die optischen Eigenschaften waren ähnlich wie bei Parachlortetrabromphenol, d. h. starke Doppelbrechung, in der Längsrichtung ( $=b$ ) liegt  $\alpha$ , die Flächen der Orthodomene lassen kein charakteristisches, konoskopisches Bild erkennen, manchesmal mochte man an das eines Zwillings denken, doch gaben die Messungen nicht genügend Anhaltspunkte hierfür.

Die Spaltbarkeit war vollkommen nach der Fläche  $t$  (201), (Aufstellung wie bei Parachlorverbindung), die nach  $b$  (010) ließ sich nur bei der mikroskopischen Beobachtung der aus dem Schmelzflusse entstandenen Krystalle als grobe Risse erkennen. Die Krystalle sind außerordentlich leicht biegsam und zerfasern sich beim Zerdrücken. Ein aus dem Schmelzflusse entstandener Kr., der zufällig nahe  $||b$  gelegen war, zeigte eine spitze Bisektrix  $\alpha$  mit sehr kleinem Achsenwinkel. Umwandlungserscheinungen, wie bei der Parachlorverbindung scheinen vorzukommen, doch krystallisiert meist die aus der alkoholischen Lösung erhaltene Form aus, die sich durch Spaltrisse nach  $t$  ( $=$  Auslöschung  $\alpha'$ ) und die darauf senkrecht stehenden nach  $b$  zu erkennen gibt, welche Orientierung sich in keinen Zusammenhang mit der von Fels beschriebenen Modifikation des Pentachloranisols bringen läßt.

Beobachtet wurden die Flächen  $a$  (100),  $c$  (001),  $r$  ( $\bar{1}01$ ),  $t$  (201),  $k$  (102),  $s$  ( $\bar{4}01$ ?),  $q$  (011). Letztere waren selten glatt, meist drusig entwickelt und gaben sehr schlechte Reflexe, im Azimuth unterschieden sie sich sowohl von  $c$  als untereinander um 0—3°, so daß auf das triklone System, wahrscheinlich pediale Klasse geschlossen werden mußte, was auch durch asymmetrische Ätzfiguren (mit Alkohol erzeugte und auch schon vorhandene) auf  $r$  betätigt wurde. Die Differenzen sind jedoch zu wenig konstant, um ein triklones Achsenverhältnis zu berechnen, bei monokliner Auffassung ergab sich eine sehr große Ähnlichkeit mit der Parachlortetrabromverbindung, weshalb dieselbe Buchstabenbezeichnung (nach Fels) gegeben wurde. Das Achsenverhältnis  $a:b:c$  ist 3·04593 : 1 : 3·39339,  $\beta = 102^\circ 05'5''$ ,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 590 (1925).

$\alpha$  und  $\gamma$  sind von  $90^\circ$  nur innerhalb der großen Fehlergrenzen verschieden. Die Genauigkeit des Achsenverhältnisses gilt höchstens bis zur zweiten Dezimale.

Die mittels Schwebemethode bestimmte Dichte war  $2.8585$ , Mol.-Vol. also  $139.87$ ,

$$\gamma = 7.313, \quad \phi = 2.401, \quad \omega = 8.147.$$

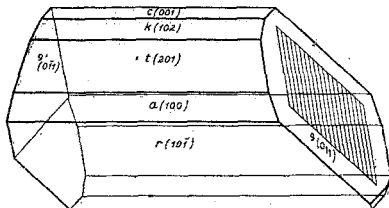


Fig. 1.

2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenol.

In Fig. 1 ist ein Krystall in der gewöhnlichen Ausbildung dargestellt: Auf Seite von 010 die zweite  $q$ -Fläche äußerst klein, auf Seite von 010 beide annähernd gleich, eher  $q'$  größer. Auf 011 ist die kastenförmige Vertiefung durch dunklen Ton angezeigt. Sie läuft gegen den Ansatzpunkt des Krystalls konisch zusammen.

### 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromanisol.

25 g 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und 10prozentiger Kalilauge versetzt, zwei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene, feste Methyläther wird mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit heißem Wasser gut gewaschen, aus 96prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Absaugen erhält man eine schneeweiße, wollige Krystallmasse, die bei mikroskopischer Betrachtung lange, dünne Nadeln erkennen läßt. Fp.  $143$  bis  $144^\circ$ .

$20.795$  mg Substanz lieferten  $15.085$  mg  $\text{CO}_2$  und  $1.520$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.:  $19.790\%$  C,  $0.820\%$  H;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$ :  $20.300\%$  C,  $0.730\%$  H.

Die Substanz destilliert unzersetzt bei  $350$  bis  $355^\circ$  und  $752$  mm Druck.

### Benzoylderivat des 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenols.

Das mit Alkali und Benzoylchlorid dargestellte Benzoylderivat wird mit 20prozentiger Natronlauge verrieben, abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden glänzende Krystallkörner vom Schmelzpunkt  $202^\circ$  erhalten.

$20.530$  mg Substanz lieferten  $23.310$  mg  $\text{CO}_2$  und  $1.930$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.:  $30.970\%$  C,  $1.050\%$  H;

ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_3$ :  $30.970\%$  C,  $1.000\%$  H.

### Oxydation des 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenols (III) zum Chlortribromchinon (VII).

15 g 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenol werden mit 60  $cm^3$  rauchender Salpetersäure versetzt, erwärmt, bis die Reaktion sich unter Aufsieden und reichlicher Entwicklung brauner Dämpfe vollzogen hat. Man kühlt den Kolbeninhalt ab, gießt die Flüssigkeit auf Eisstücke, saugt ab und wäscht mit Wasser gut nach. Zur Reinigung wird die Substanz mit warmem Alkohol verrieben, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen, die bis 275° noch nicht schmelzen. Die Analysen lehren, daß Chlortribromchinon vorliegt:

I. 3·718 mg Substanz lieferten 2·610 mg  $CO_2$  und 0·010 mg  $H_2O$ .

II. 3·515 » » 2·525 Halogen.

Gef.: I. 19·150% C, 0·030% H; II. 71·830% Halogen;

ber. für  $C_6O_2ClBr_3$ : 18·990% C, 0·000% H, 72·570% Halogen.

### Chlortribromhydrochinondimethyläther.

Das durch Oxydation des 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenols erhaltene Chlortribromchinon haben wir zum Chlortribromhydrochinon in der Weise reduziert, wie dies M. Kohn und S. Grün<sup>1</sup> seinerzeit für die Reduktion des Bromanils angegeben haben. Zu diesem Zwecke werden 5 g des Chlortribromchinons in 150  $cm^3$  Eisessig gelöst, in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler nach Zusatz von 10  $cm^3$  rauchender Bromwasserstoffsäure (66prozentig) eine Stunde zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wird das Gemisch des öfteren, in kleinen Anteilen, mit möglichst starker, wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung versetzt. Dann wird in Wasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das rohe Hydrochinon wird in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge übergossen, 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt, abgesaugt. Der entstandene Chlortribromhydrochinondimethyläther wird noch zur Reinigung mit warmer, 10prozentiger Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Fp. 185 bis 186°.

0·1897 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2198 g AgJ.

Gef.: 15·320%  $OCH_3$ ;

ber. für  $C_8H_6O_2ClBr_3$ : 15·160%  $OCH_3$ .

Die Substanz ist in ihrer Krystallform äußerst ähnlich dem von M. Kohn und S. Grün a. a. O. beschriebenen Tetrabromhydrochinondimethyläther.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 667 (1924).

## 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromphenol (X).

125 g des 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-tribromphenols wurden mit 350 g über Natrium destillierten Benzols und 250 g wasserfreien, in einer warmen Reibschale pulverisierten, Aluminiumchlorids versetzt und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß und häufigem Umschütteln im lebhaften Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird auf Eisstücke gegossen, mit zirka 200 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure versetzt, erschöpfend ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Um das Benzol zu entfernen, muß nach dem Verjagen des Äthers noch im Ölbad bis gegen 130° (Thermometer im Öl) erhitzt werden. Man kühlt den Rückstand jetzt ab und verrührt ihn mit überschüssigem Petroläther. Das graue Rohprodukt wird abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und zuerst aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Für die Analyse wurde durch mehrfaches Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Fp. 122°

I. 3·470 mg Substanz lieferten 2·890 mg CO<sub>2</sub> und 0·270 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·375            >            >            2·407     Halogen.

Gef.: I. 22·71<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·870<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 71·32<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen.

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·45<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·630<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 71·94<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen.

Farblose flache Nadeln, die meist gabelförmige Enden besitzen und sich so als Zwillinge zu erkennen geben. Bei gekreuzten Nikols zeigen sie jedoch gerade Auslöschung; in der Längsrichtung liegt die Richtung des kleinsten Brechungs-exponenten  $\alpha$ . Im konvergenten Lichte ist weder durch die Tafelfläche, noch durch die Spaltfläche (nach der unten gewählten Aufstellung (001)); ein charakteristisches Bild zu sehen, es ist daher wahrscheinlich, daß um  $\alpha$  ein sehr spitzer Achsenwinkel gelegen ist.

Die Doppelbrechung scheint ziemlich hoch zu sein.

Bei der Messung ergab sich, daß, in Übereinstimmung mit den optischen Erscheinungen, nicht, wie man zuerst vermuten sollte, Zwillinge eines monoklinen Körpers nach einer Orthodomenfläche vorliegen, sondern solche eines rhombisch pyramidalen. Krystalle, die aus Alkohol, Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff gezogen worden waren, zeigten im wesentlichen die gleichen Eigenschaften, außer daß die Fläche  $a$  nur bei den aus Petroläther gezogenen Krystallen beobachtet wurde.

Die Krystalle wurden nach der einzigen Zone, die gute Messungen zuließ, polargestellt, mit Rücksicht auf den gewöhnlichen Gebrauch, die polare Achse als  $c$ -Achse, die längste als  $b$  zu wählen, wurde der Krystall umgestellt und die polargestellte Zone als Brachydoma aufgefaßt. Nach der so als Basis bezeichneten Fläche geht eine vollkommene Spaltbarkeit.

Außer den drei Pinakoiden und den zwei Brachydomen wurden nur krumme Flächen beobachtet, deren Trace auf  $b$  mit der Längsrichtung einen sehr spitzen Winkel bildete, sie gaben sehr ausgedehnte Reflexzüge und es schien nicht vorteilhaft, das Mittel aus den Ablesungen zur Berechnung zu verwenden. Bei der Eintragung der Züge in ein partielles Projektionsbild ergab sich, daß die eingestellten Reflexe ungefähr in drei Zonen liegen, deren eine nach 001 führt, die beiden anderen nach zwei Flächen der Makrodomenzone, die dann als 101 und 102 aufgefaßt wurden. Jene Stelle, die allen drei angehört, und in der auch die Fläche 021 liegt, erhielt dann den Index 2/5 2 (Miller, 2 10 5) und dieser wurde dann als Ausgangspunkt für die Berechnung der Elemente verwendet. Es ist daher die Achse  $a$  noch nicht als sichergestellt zu betrachten. Unter dieser Annahme berechnen sich die Elemente zu  $a : b : c = 0·9408 : 1 : 0·78127$ .

Bst.	Ind.	Anz.	gemessen		gerechnet	
			$\eta_0$	90— $\xi$	$\eta_0$	90— $\xi$
<i>a</i>	100	4	0	0	$\infty$	0
<i>b</i>	010	42	90° 00 $\frac{1}{3}$	89° 57 $\frac{1}{2}$	90° —	90° —
<i>c</i>	001	23	— 0 04·2	90 —	0° —	90 —
<i>d</i>	011	41	38 01·2	89 57·7	38 —	90 —
<i>e</i>	021	49	57 22·9	89 56·7	57 22·9	90 —

Krumme Flächen: Ähnliche Reflexanlagen wurden zu einem Mittel zusammengezogen, die wichtigsten sind hier angeführt, wo ein Index beigefügt ist, gibt derselbe nur die ungefähre Lage der entsprechenden Fläche, wie sie zum Projektionsbild für die Zeichnung verwendet wurde, nur für  $p\alpha$  ist der Index durch Zonen bestimmt.

Bst.	Part. bez.	Ind.	Anz.	gemessen		berechnet	
				$\eta_0$	90°— $\xi$	$\eta_0$	90°— $\xi$
<i>p</i>	$\alpha$	2 10 5	13	57 17	79 50	57 22·9	79 51
<i>p</i>	$\beta$		12	62 24	81 46		
<i>p</i>	$\gamma$	3 10 6	15	52 08	75 37	52 28·	75 48
<i>r</i>	$\beta$	4 12 9	3	46 04	75 40	46 10	76 05·
<i>q</i>		1 0 2	8	2 08	65 46	0 —	67 30
<i>p</i>	$\delta$		16	54 55	78 09		
	$\epsilon$		3	55 30	74 34		
	$\zeta$		4	54 19	70 55		
	$\eta$		2	54 34	81 49		
<i>q</i>	$\beta$		12	11 31	65 30		
	$\gamma$		10	13 01	69 41		
<i>r</i>	$\alpha$		4	31 22	73 22		
	$\xi$		1	54 41	40 15 <sup>1</sup>		

In der Zone gegen  $\alpha$ .

<sup>1</sup> Einmal als ziemlich große Fläche beobachtet, wohl Anwachsfläche.

Die Ansicht, daß rhombisch pyramidale Symmetrie vorliege, wurde durch Ätzfiguren, mit kaltem Petroläther auf 010 erzeugt, bestätigt, es bildeten sich kleine, stumpfe, gleichschenklige Dreiecke, deren stumpfer Winkel von der Normalen auf die Längskante ( $a$ -Achse) habiert wurde und gegen die Außenseite gewendet war. Im zweiten Individuum symmetrisch dazu.

Fig. 2 gibt ein Bild der gewöhnlichen Ausbildung der Krystalle, die krummen Flächen, von denen nur  $p\alpha$ ,  $q\alpha$  und  $r\beta$  zur Zeichnung verwendet sind, um das Bild nicht zu unklar zu machen, sind grau angelegt.

Es liegt also hier sicher ein rhombisch pyramidaler Krystall vor; nach Grammann (Zeitschr. f. Kr., 57. Bd., p. 65) soll bei homöopolaren Gittern hemimorphe Entwicklung unmöglich sein, es müßte also diese Verbindung heteropolar sein, was nur durch das Hydroxylyon bedingt sein könnte.

Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden prismatische Krystalle, und zwar Zwillinge erhalten, die aber an der Luft sofort trüb wurden und daher eine eingehende Messung nicht zuließen, in der Längszone wurden  $43^{\circ} 23'$ ,  $25^{\circ} 15'$  und  $111^{\circ} 17'$  beobachtet, die aber nach einer 2zähligen Symmetrieachse verteilt waren, während der einspringende Winkel an der Spitze eine Symmetrieebene (Zwillings-ebene) andeutete. Unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle teils gerade, meist aber schiefe Auslöschung, wobei  $\alpha'$  mit der Längsrichtung zirka 20 bildete. Die Doppelbrechung ist ziemlich hoch. Weitere Untersuchungen ließen sich daran nicht

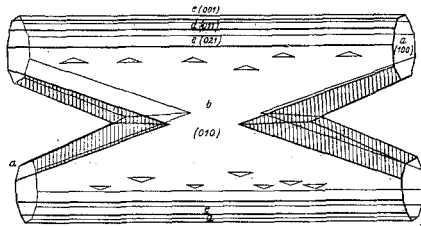


Fig. 2.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-Dibromphenol.

ausführen. Bemerkte sei aber die Erscheinung, daß nicht nur diese Krystalle, sobald sie aus der Essigsäureatmosphäre herauskamen, trübe und weiß wurden, sondern umgekehrt auch die z. B. aus  $\text{CCl}_4$  gewonnenen, sobald sie in die Essigsäurenähe kamen.

Die Erscheinung, mit Eisessig anscheinend eine lockere Verbindung (Krystall-essig) einzugehen, teilen sie also mit der 2, 6-Cl-, 3, 5-Br-Verbindung, von der sie sich aber in der beständigen Modifikation scharf unterscheiden. Leider sind die Krystalle zu unrein, um das spezifische Gewicht zu bestimmen und die topischen Achsen zu berechnen.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromanisol.

20 g 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromphenol wurden in einem Weit-halskolben mit Dimethylsulfat übergossen, mit 20prozentiger Kalilauge versetzt, 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, das krystallinisch erstarrte Anisol abgesaugt, mit heißer, 20prozentiger Kalilauge verrieben und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus 96prozentigem Alkohol bekommt man dünne, weiße Prismen, die im vakuumtrockenen Zustande bei  $114^{\circ}$  schmelzen.

20·190 mg Substanz lieferten 18·500 mg  $\text{CO}_2$  und 2·290 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: 24·990% C, 1·270% H;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_2\text{Br}_2$ : 25·090% C, 1·200% H.

Die Substanz destilliert unzersetzt bei 329 bis  $331^{\circ}$  und 757 mm Druck.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitroanisol.

5 g des 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromanisols wurden in 30  $\text{cm}^3$  rauchender Salpetersäure in der Kälte gelöst, nach vollständiger Lösung auf Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit

Wasser gründlich ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Krystalle, die unter dem Mikroskop als nach der Längsrichtung gestreifte Säulen erscheinen. Fp. 86°.

- I. 20·200 *mg* Substanz lieferten 16·500 *mg* CO<sub>2</sub> und 2·15 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·982        »        »        3·280    CO<sub>2</sub>   »   0·340 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 III. 11·035     »        »        0·40 *cm*<sup>3</sup> N bei 714 *mm* und 17°.  
 IV. 4·335       »        »        0·137    N   » 724        » 16°.  
 V. 3·720        »        »        2·276 *mg* Halogen.

Gef.: I. 22·280% C, 1·190% H; II. 22·460% C, 0·950% H; III. 4·000% N;  
 IV. 3·560% N; V. 61·180% Halogen;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·120% C, 0·800% H, 3·690% N, 60·760% Halogen.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitrophenol.

4 *g* 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-nitroanisol wurden in 20 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst, 6 *cm*<sup>3</sup> rauchender Bromwasserstoffsäure zugefügt, und unter Rückfluß im Einschlißkolben gekocht. Es wurde noch zweimal mit Bromwasserstoffsäure (66prozentig) versetzt (6 *cm*<sup>3</sup> nach je 30 Minuten), dann in Wasser gegossen, die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit alkalisch gemacht, erwärmt, von den ungelösten Anteilen abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Das ausgefallene Nitrophenol wurde abgesaugt, zuerst aus verdünntem Eisessig, dann nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, die bei 141° schmelzen.

- I. 3·949 *mg* Substanz lieferten 2·900 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·160 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 4·126        »        »        0·126 *cm*<sup>3</sup> N bei 12° und 729 *mm* Druck.  
 III. 3·537       »        »        2·220 *mg* Halogen.

Gef.: I. 20·030% C, 0·570% H; II. 3·510% N; III. 62·770% Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 19·680% C, 0·270% H, 3·830% N, 63·090% Halogen.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodphenol (XIV).

3·5 *g* reinsten Ätzkalis wurden in 20 *cm*<sup>3</sup> Wasser gelöst, 15 *g* reines 2, 4-Dichlor-3, 5-dibromphenol eingetragen, auf 300 *cm*<sup>3</sup> verdünnt und die Lösung filtriert. Andererseits wurden in einem Kölbchen 13 *g* Jod in einer Mischung von 16 *g* Kaliumjodid und 15 *cm*<sup>3</sup> Wasser gelöst und diese Jodlösung unter Umrühren in die alkalische Phenollösung eingetragen. Der entstandene Niederschlag wurde unter gelindem Erwärmen durch Zusatz von 20prozentiger Kalilauge gerade in Lösung gebracht. Dann wurde die Flüssigkeit in überschüssige schwefelige Säure eingegossen, die Fällung abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

3·812 *mg* Substanz liefern 3·042 *mg* Halogen.

Gef.: 79·800% Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>HOCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J: 80·070% Halogen.

### 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodanisol.

3·5 g des 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodphenols wurden im Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20prozentiger Kalilauge übergossen und 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde abgekühlt, der rohe Methyläther abgesaugt, mit heißer, verdünnter Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so Krystallnadeln, die bei 148° schmelzen.

I. 3·721 mg Substanz lieferten 2·882 mg Halogen.

II. 3·595 » » 2·787 » »

Gef.: I. 77·450% Halogen; II. 77·520% Halogen;

Ber. für  $C_7H_3OCl_2Br_2J$ : 77·650% Halogen.

### 2-Chlor-3, 5-dibrom-6-jod-1, 4-benzochinon (XVIII).

3·5 g des 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodphenols wurden in 20 cm<sup>3</sup> eisgekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen, umgeschüttelt,<sup>1</sup> sofort auf Eis gegossen, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Orangerote Blättchen, die bei 280° noch nicht schmelzen.

I. 3·236 mg Substanz lieferten 2·040 mg CO<sub>2</sub> und 0·020 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3·693 » » 2·769 Halogen.

Gef.: I. 17·190% C, 0·070% H; II. 74·980% Halogen.

ber. für  $C_6O_2ClBr_2J$ : 16·890% C, 0·000% H, 75·600% Halogen.

### Darstellung des 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenols (V).

Durch Chlorierung einer Eisessiglösung von einem Mol Parabromphenol mit 2 Molen, mit CO<sub>2</sub> verdünnten Chlorgases und Ein gießen des Gemisches in Wasser, wurde rohes 2, 6-Dichlor-4-bromphenol gewonnen. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einem Kölbchen durch Erwärmen über freier Flamme zusammengeschmolzen. Man bringt durch Abkühlen zum Erstarren, gießt das anhaftende Wasser ab, stellt das Kölbchen in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und destilliert nach dem Trocknen unter gewöhnlichem Druck. Die Substanz geht unter einem Druck von 762 mm bei 264 bis 266° über und erstarrt sofort in der Vorlage.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zum Unterschied von der Oxydation der Chlorbromphenole zu den Chinonen, bei der, nach dem Eintragen in die rauchende Salpetersäure das Gemisch erhitzt werden muß, muß bei den Jod enthaltenden Phenolen jegliche Erhitzung sorgfältig vermieden werden.

<sup>2</sup> Auch das von M. Kohn und A. Rosenfeld (a. a. O.) beschriebene 2, 6-Dibrom-4-chlorphenol destilliert unter 750 mm Druck bei 280 bis 287° zum größten Teile unzersetzt.



120 g 2, 6-Dichlor-4-bromphenol wurden mit 400  $cm^3$  Brom und zirka 1 g Eisenpulver, wie vorher bei der Bromierung des 2,4,6-Trichlorphenols auf p. 212 beschrieben, bromiert und das resultierende 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol aus Eisessig umkrystallisiert. Fp. 223·5°.

3·580 mg Substanz lieferten 2·773 mg Halogen.

Gef.: 77·46% Halogen;

ber. für  $C_6HOC_2Br_3$ : 77·73% Halogen.

Die in Alkohol ziemlich leicht lösliche Substanz scheidet sich beim langsamen Verdunsten in schwach gelblichen ziemlich großen Krystallen aus. Dieselben sind dick säulenförmig oder sechsseitige Tafeln, die Tafel entspricht der breitesten Fläche der Säulen. Durch sie beobachtet man im konvergenten Lichte eine spitze Bisektrix  $\gamma$ , die von der Normalen in Luft um zirka 17° gegen den spitzen Winkel  $\beta$

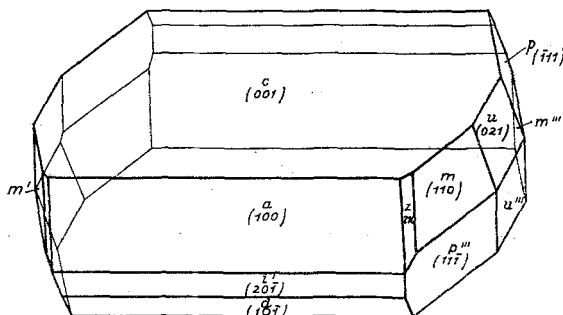


Fig. 3.

2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol.

abweicht; auf Blättchen nach 010 wurde dieser Winkel zu zirka 10° gemessen; die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene, der Winkel  $2E$  beträgt ungefähr 100°.

Die Doppelbrechung ist hoch.

Spaltbarkeit tritt nach (001), (100) und (010) auf.

Die genaueren Messungsergebnisse werden im Zusammenhang mit anderen Gliedern dieser Reihe publiziert werden.

Beobachtet wurden folgende Flächen:  $a$  (100),  $c$  (001),  $d$  ( $\bar{1}01$ ),  $i$  ( $\bar{2}01$ ),  $e$  (201) (fraglich),  $m$  (110),  $l$  (210),  $u$  (021),  $p$  ( $\bar{1}11$ ), fraglich sind noch  $w$  ( $\bar{2}21$ ) und eine ungefähr ( $0\frac{3}{8}$ ) entsprechende Fläche. Häufig sind nur  $c$ ,  $d$ ,  $i$ ,  $p$  und  $m$ , die übrigen wurden nur an einem Krystall gemessen.

Aus den Messungen berechnet sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 2 \cdot 50853 : 1 : 3 \cdot 16851, \quad \beta = 109^\circ 43\frac{3}{4}', \quad c : a = 1 \cdot 263,$$

Krystallklasse monoklin domatisch(?), manche der Orthodomen traten gern nur mit einer Fläche auf.

Die Dichte wurde mittelst Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung zu 2·786 bestimmt, aus dem Molekulargewicht 399·81 ergibt sich das Mol.-Vol. 143·5, daraus die topischen Parameter  $\chi : \psi : \omega = 6 \cdot 715 : 2 \cdot 677 : 8 \cdot 481$ .

Fig. 3 stellt den erwähnten flächenreichen Krystall dar.

### 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromanisol.

20 g des 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenols wurden wie üblich mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert. Das Anisol wurde

aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wbdurch dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  erhalten worden sind.

Die Analysen ergaben;

I.	20·07	mg	Substanz	lieferten	14·79	mg	CO <sub>2</sub>	und	1·70	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	3·110		»	»	2·330		CO <sub>2</sub>	»	0·290		H <sub>2</sub> O.
III.	3·435		»	»	2·561		Halogen.				

Gef.: I.  $20\cdot100\%$  C,  $0\cdot950\%$  H; II.  $20\cdot430\%$  C,  $1\cdot040\%$  H; III.  $74\cdot560\%$  Halogen;

ber. für  $C_7H_3OCl_2Br_3$ :  $20\cdot300\%$  C,  $0\cdot730\%$  H,  $75\cdot100\%$  Halogen.

Die Substanz destilliert unzersetzt bei  $335$  bis  $345^{\circ}$  unter einem Druck von  $765$  mm.

### Benzoylderivat des 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenols.

10 g des 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenols wurden mit 10 g Benzoylchlorid übergossen und nach Zusatz von  $100\text{ cm}^3$  15-prozentiger Kalilauge 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, dann die alkalische Lösung abdekantiert, der Rückstand mit heißer, 10-prozentiger Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Fp.  $175^{\circ}$ .

Das Benzoylderivat bildet glänzende, tafelige Krystalle, die häufig den Umriß eines Sechsecks haben.

I.	19·710	mg	Substanz	lieferten	22·160	mg	CO <sub>2</sub>	und	1·40	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	20·200		»	»	23·170		CO <sub>2</sub>	»	2·08		H <sub>2</sub> O.

Gef.: I.  $30\cdot670\%$  C,  $0\cdot800\%$  H; II.  $31\cdot280\%$  C,  $1\cdot150\%$  H;

ber. für  $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3$ :  $30\cdot970\%$  C,  $1\cdot000\%$  H.

### Dichlordibromchinon (VIII).

25 g 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol wurden mit  $100\text{ cm}^3$  rauchender Salpetersäure erwärmt, bis die Reaktion unter reichlicher Entwicklung von NO<sub>2</sub>-Dämpfen sich abgespielt hat, dann abgekühlt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zur Reinigung mit Alkohol auf dem Filter gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz bildet hellgelbe Blätter und ist bei  $292^{\circ}$  noch nicht geschmolzen.

I.	3·148	mg	Substanz	lieferten	2·480	mg	CO <sub>2</sub>	und	0·11	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	3·472		»	»	2·390		Halogen.				

Gef.: I.  $21\cdot490\%$  C,  $0\cdot040\%$  H; II.  $68\cdot840\%$  Halogen;

ber. für  $C_6O_2Cl_2Br_2$ :  $21\cdot510\%$  C,  $0\cdot000\%$  H,  $68\cdot940\%$  Halogen.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromphenol (IX).

150 g trockenes, rohes 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol wurden der Entbromungsreaktion mit Aluminiumchlorid und Benzol in der

Weise unterworfen, wie dies beim 2,4-Dichlor-3,5,6-Tribromphenol auf p. 218 dargelegt worden ist. Das 2,6-Dichlor-3,5-Tribromphenol wurde zuerst aus verdünntem Eisessig, sodann aus Ligroin umkrystallisiert. Es schmilzt bei  $128^{\circ}$ .

Die Analysen ergaben:

I. 20·90 mg Substanz lieferten 17·29 mg  $\text{CO}_2$  und 1·60 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 3·724                   >                   >                   2·660 Halogen.

Gef.: 22·56% C, 0·85% H; II. 71·43% Halogen.

ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_2\text{Br}_2$ : 22·45% C, 0·63% H, 71·94% Halogen.

Aus den mir übergebenen Substanzen wurden dreierlei Krystalle durch Umkrystallisieren erhalten:

a. Aus Alkohol umkrystallisiert: Spießige Krystalle mit mäßig starker Doppelbrechung, auf den schmalen Flächen bildet die Auslöschungsrichtung  $\alpha'$  mit der Längsrichtung zirka  $7^{\circ}$ . Die Krystalle sind sehr flächenarm, gestreckt nach der  $c$ -Achse, entwickelt sind nur  $a(100)$ ,  $m(110)$  und  $c(001)$ : aus Petroläther durch Abkühlen umkrystallisiert, wurden ebenfalls spießige Krystalle erhalten, bei denen die Fläche  $a$  fehlte, beim Verdunsten entstanden daneben auch vierseitig tafelige Krystalle, die identisch sind mit den mir übergebenen, reinen, ebenfalls aus Petroläther umkrystallisierten. Bei der Messung stimmten diese Krystalle überein mit den früheren, sie sind tafelförmig nach  $a(100)$ , diese Fläche zeigt gerade Auslöschung, nahezu  $\perp$  zu dieser steht  $\gamma$  als ziemlich stumpfe Bisektrix, die Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes, Achsenebene in der Längsrichtung.

Aus den Messungen an allen drei Ausbildungsformen, in Summe 20 Krystallen, konnte nur das Verhältnis  $a:b$  und der Winkel  $\beta$  erhalten werden, der Prismenwinkel  $110:1\bar{1}0$  ist  $138^{\circ} 14\frac{1}{2}'$ ; der Winkel  $\beta = 104^{\circ} 17'$ ,  $a = 2\cdot 7792$ . Bringt man die tafelligen Krystalle in eine gesättigte alkoholische Lösung, so wachsen sie als pinselartige Aggregate dünner Nadeln weiter, das Interferenzbild des Keimkrystalles verwischt sich dabei.

b. Aus heißem Eisessig durch Abkühlen erhält man lange Nadeln von großer Biegsamkeit, die aber beim Trocknen sofort trüb (weiß) werden, eine Untersuchung ist darum nicht möglich gewesen. Es konnte nur konstatiert werden, daß in der Längsrichtung  $\alpha$  (Richtung des kleineren Brechungsexponenten) liegt. Ein Versuch, die zersetzten Krystalle zu messen, ergab Winkel in der Längszone von etwa  $74^{\circ}$ ,  $54^{\circ}$  und innerhalb des ersten Intervalles einen solchen von  $37^{\circ}$ , doch sind die Reflexe sehr auseinandergezogen und unsicher. Nach dem Verhalten ist zu schließen, daß es sich um eine Form mit Krystallessig handelt.

c. Wurde die Lösung der tafelförmigen, reinen Krystalle in Petroläther langsam verdunsten gelassen, so wurde noch eine instabile Substanz erhalten, die aber bessere Krystalle gab und sich doch etwas länger hielt (etwa einen Tag bei etwa  $20^{\circ}$ ). Es waren sechsseitige Tafeln, gestreckt nach der Symmetrieachse (siehe Fig. 4), auf der Tafelenebene tritt nahe der Grenze des Gesichtsfeldes eine spitze Bisektrix  $\gamma$  aus, die Achsen liegen noch außerhalb des Gesichtsfeldes, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung, also senkrecht zur Symmetrieebene, sie sind spaltbar nach 001.

Ob eine Form, die Beziehungen zu den Penta- oder Trihalogenverbindungen zeigt, vorliegt und instabil ist, wie die von Fels beschriebenen Modifikationen des Pentabromphenols oder eine Substanz, die einen im Ligroin enthaltenen Kohlenwasserstoff in den Krystallbau aufgenommen hat (statt Krystallwasser), läßt sich nicht entscheiden, da die Bildung eine ziemlich zufällige war und nicht genügend Substanz zur Wiederholung vorlag.

Es konnten mit Rücksicht auf die Zersetzung der Krystalle nur wenige gemessen werden, die Elemente können daher noch nicht als ganz sichergestellt gelten, auch die Art der zu wählenden Aufstellung ist noch nicht ganz klar, die hier gewählte, nach der Indizes und Parameter berechnet sind, wurde aus rein technischen Gründen vorgezogen.

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1.8794 : 1.71602, \beta = 100^\circ 34\frac{1}{4}'.$$

Bst.	Symb.	Anz.	Monoklin, wahrscheinlich prismatische Klasse							
			gemessen				berechnet			
			$\xi_0$		$90-\eta$		$\xi_0$		$90-\eta$	
<i>a</i>	100	11	90	—	90	—	90	—	90	—
<i>c</i>	001	8	10	33	89	55	10	$34\frac{1}{4}$	90	—
<i>d</i>	101	5	48	47	89	59	48	$31\frac{1}{2}$	90	—
<i>e</i>	$\bar{1}01$	11	-37	12	89	50	-37	$07\frac{1}{2}$	90	—
<i>p</i>	111	4	48	07	41	12	48	31	41	20
<i>x</i>	$\bar{1}33$	9	-7	19	30	22	-7	18	30	26
$\xi$	$\bar{1}45$	4	-0	41	36	07	-0	08	36	$04\frac{1}{4}$

Winkel an den Kanten:

$$p : c = 58^\circ 36\frac{1}{2}', p : d = \eta, p : e = 87^\circ 07\frac{1}{2}', x : c = 61^\circ 11', x : d = 73^\circ 28\frac{1}{2}',$$

$$x : e = 63^\circ 42\frac{1}{4}', \xi : c = 54^\circ 40\frac{1}{2}', \xi : d = 63^\circ 46\frac{1}{2}', \xi : e = 61^\circ 57', x : p = 33^\circ 21\frac{1}{2}',$$

$$p : \xi = 59^\circ 53'.$$

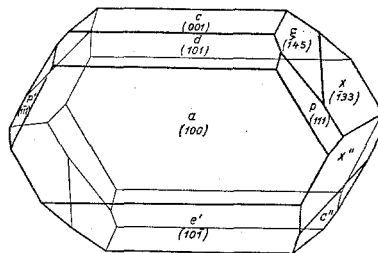


Fig. 4.

2, 6-Dichlor-3, 5-Dibromphenol.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromanisol.

25 g 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromphenols wurden in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Das Anisol kristallisiert aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln, die vakuumtrocken bei  $109.5^\circ$  schmelzen.

I. 3.402 mg Substanz lieferten 3.105 mg  $\text{CO}_2$  und 0.400 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 3.800 „ „ „ 2.598 Halogen.

Gef.: I. 24.900% C, 1.320% H; II. 68.370% Halogen;

ber. für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_2\text{Br}_2$ : 25.090% C, 1.200% H, 68.930% Halogen.

Das 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromanisol siedet bei 309 bis  $311^\circ$  unter einem Drucke von 740 mm.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitroanisol.

Je 5 g des 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromanisols wurden in 30  $\text{cm}^3$  stärkster rauchender Salpetersäure in der Kälte gelöst und die

Flüssigkeit nach vollständiger Lösung auf Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit zirka 3prozentiger Kalilauge wiederholt erwärmt, um die alkalilöslichen Teile zu entfernen. Sodann wurde abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Prismen, die vakuumtrocken bei  $131^{\circ}$  schmelzen.

I.	19·88	mg	Substanz	lieferten	15·74	mg	CO <sub>2</sub>	und	1·54	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	3·646	>	>	>	3·015	CO <sub>2</sub>	>	0·29	H <sub>2</sub> O.		
III.	5·605	>	>	>	0·184	cm <sup>3</sup>	N bei 18°	und	722	mm	Druck.
IV.	11·010	>	>	>	0·410	N	>	16°	>	714	>
V.	3·676	>	>	>	2·221	mg	Halogen.				

Gef.: I. 21·590% C, 0·860% H; II. 22·550% C, 0·890% H; III. 3·660% N;  
IV. 4·130% N; V. 60·420% Halogen.

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 22·120% C, 0·800% H, 3·690% N, 60·760% Halogen.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitrophenol.

5 g des 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-nitroanisols wurden mit 20 cm<sup>3</sup> rauchender Bromwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Weise durch Kochen in Eisessiglösung im Einschlifffkolben entmethyliert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, sodann aus Ligroin erhält man Prismen vom Schmelzpunkt  $179\cdot5^{\circ}$ .

I.	20·84	mg	Substanz	lieferten	15·40	mg	CO <sub>2</sub>	und	7·00	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	5·005	>	>	>	0·153	cm <sup>3</sup>	N bei 20°	und	723	mm	Druck.

Gef.: I. 20·150% C, 0·380% H; II. 3·470% N;

ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 19·680% C, 0·270% H, 3·830% N.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodphenol (XVI).

25 g 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromphenol wurden mit Jod-Jodkalium in alkalischer Lösung in üblicher Weise jodiert. Das Jodierungsprodukt wurde durch Zusatz von schwefliger Säure aus der alkalischen Lösung abgeschieden, abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Prismen vom Schmelzpunkt 210 bis  $212^{\circ}$ .

I.	3·914	mg	Substanz	lieferten	2·365	mg	CO <sub>2</sub>	und	0·160	mg	H <sub>2</sub> O.
II.	3·371	>	>	>	2·692	Halogen.					

Gef.: I. 16·480% C, 0·460% H; II. 79·860% Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>HOCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J: 16·120% C, 0·220% H, 80·070% Halogen.

### 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodanisol.

5 g 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodphenol wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge auf dem Wasserbade methyliert. Das Anisol wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so

in Form dünner, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$  erhalten.

3·886 mg Substanz lieferten 2·994 mg Halogen.

Gef.:  $77\cdot05\%$  Halogen.

ber. für  $C_7H_3OCl_2Br_2J$ :  $77\cdot65\%$  Halogen.

### Dichlordibromchinon (XIX).

5 g des 2, 6-Dichlor-3, 5-dibrom-4-jodphenols werden in  $30\text{ cm}^3$  eisgekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen, umgeschüttelt und die Flüssigkeit sofort auf Eis gegossen. Man filtriert den Niederschlag ab, verreibt ihn mit heißem Alkohol, saugt ab und erhält durch Umkrystallisieren aus Eisessig, sodann aus Benzol ein gelbes, jodfreies Chinon in Form einer blätterigen Krystallmasse. Die Analyse beweist, daß Dichlordibromchinon vorliegt.

3·255 mg Substanz lieferten 2·235 mg Halogen.

Gef.:  $68\cdot65\%$  Halogen.

ber. für  $C_6O_2Cl_2Br_2$ :  $68\cdot94\%$  Halogen.

Bei der Oxydation ist somit das zum Hydroxyl paraständige Jodatom eliminiert worden.

### Parachlortetrabromphenol (I).

100 g Parachlorphenol wurden mit  $700\text{ cm}^3$  Brom bei Gegenwart von einer Messerspitze Eisenpulver, wie früher angegeben, bromiert. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt  $215^{\circ}$ .

3·809 mg Substanz lieferten 3·030 mg Halogen.

Gef.:  $79\cdot55\%$  Halogen.

ber. für  $C_6HOCIBr_4$ :  $79\cdot96\%$  Halogen.

Sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei der Auskrystallisierung aus Alkohol durch langsames Abkühlen meist nach einer Fläche ( $r = \bar{1}01$ ) abgeplattet sind. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, im konvergenten Lichte kann man keine charakteristischen Bilder wahrnehmen, doch scheint die Achsenebene senkrecht auf die Längsrichtung, welche die Symmetriachse und die Richtung des kleinsten Brechungsexponenten  $a$  ist, zu stehen.

Die Krystalle sind außerordentlich leicht biegsam um eine Richtung, die der Kante  $\bar{1}01:010$  entspricht, spaltbar nach  $r$  (vollkommen) und wahrscheinlich auch nach  $c\ 001$  und  $t\ (201)$ ; beim Druck zerfasern sie sich unter gleichzeitiger Biegung zu einem pinselartigen Ende. Die Spaltbarkeit nach  $b\ (010)$ , die in größerem oder geringerem Grade fast bei allen Trihalogensubstitutionsprodukten der 2., 4., 6. Stellung des Anisols, mit denen die Krystalle in den Winkeln viel Ähnlichkeit zeigen, auftritt, fehlt hier.

Wie zu erwarten war, ist eine größere Übereinstimmung mit dem von Fels (Zeitschr. f. Kryst., 32, 369) gemessenen Pentabromphenol vorhanden, auch die Umwandlungerscheinungen beim Erstarren aus dem Schmelzfluß, die Fels angibt, sind zu sehen, nur vollziehen sie sich so bald nach der Erstarrung, daß es nicht

möglich ist, die optischen Eigenschaften der labilen Modifikation, die sich in ziemlich großen Individuen ausbildet, zu beobachten.

Die Dichte ist etwas höher, als bei der mir zur Verfügung stehenden Thoulet'schen Lösung (2·9), es konnten also das Molekularvolumen und die topischen Achsen nicht berechnet werden. Ein Versuch, die Dichte am Schmelzkuchen zu bestimmen, scheiterte an der Unreinheit desselben.

Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme, und zwar wahrscheinlich der domatischen Abteilung desselben an, das Klinodoma war an einem Ende fast stets mit ungleich großen Flächen entwickelt, außerdem traten auch manche Orthodomenflächen öfters nur mit einer Fläche auf.

Als Aufstellung wurde die von Fels adoptiert, obschon bei der für die Trihalogenanisole gewählten sowohl für die hier vorliegende Verbindung als auch für das Pentabromphenol eine Annäherung an rhombische Symmetrie viel mehr hervortritt. Es ist daher unten das Achsenverhältnis für das Pentabromphenol auch in der letzteren Aufstellung (*H*) angegeben.

Beobachtet wurden folgende Flächen:  $r$  ( $\bar{1}01$ ),  $t$  ( $201$ ),  $c$  ( $001$ ),  $k$  ( $102$ ),  $a$  ( $100$ ),  $i$  ( $\bar{1}04$ ) und  $s$  ( $401$ ),  $q$  ( $011$ ). Die Orthodomen sind dabei nach Größe und Häufigkeit geordnet.

Achsenverhältnis ( $b = 1$ ):

Substanz	$a$ (Fels)	$c$ (Fels)	$\beta$ (Fels)	$aH$	$cH$	$\beta H$
$C_6HBr_4Cl$ . . . . .	3·01543	3·35338	101°56·4	2·26421	3·28131	90°59'20"
$C_6HOBr_5$ . . . . .	3·0214	3·3832	102 32 $\frac{1}{2}$	2·2516	3·2810	90 21 21
$C_7H_5OBr_2Cl$ . . . . .	—	—	—	2·0455	3·20184	92 35 20

Das Transformationssymbol für die Umwandlung der Aufstellung Fels in *H* ist (wobei die Goldschmidt'schen Symbole  $p = h/l$  Miller und  $q = k/l$  Miller angewendet werden):

$$pH = 4 p/p + 3 \text{ Fels}, \quad qH = 4 q/p + 3 \text{ Fels}.$$

Bemerkenswert ist das eine, daß die Rolle, die bei den Trihalogensubstitutionsprodukten des Anisols das (100) spielt, bei den Pentahalogenphenolen von einer Fläche übernommen wird, die in der Aufstellung der ersteren den Index (301) erhalten würde.

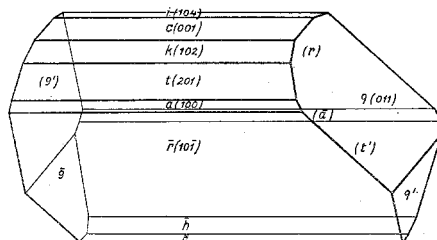


Fig. 5.  
Parachlortetrabromphenol.

Die Fig. 5 gibt das Aussehen der aus Alkohol nach langem Stehen erhaltenen Krystalle wieder unter Andeutung der hemiedrischen Entwicklung. Die aus Eisessig erhaltenen waren dünne, schlecht meßbare Nadeln, im übrigen aber ident mit den aus Alkohol erhaltenen Krystallen.

### Parachlortetrabromanisol.

25 g Parachlortetrabromphenol wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in gewöhnlicher Weise methyliert. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde das Anisol in Form einer weißen, wolligen Masse erhalten. Unter dem Mikroskop sieht man dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 161°.

- I. 20·32 mg Substanz lieferten 13·68 mg CO<sub>2</sub> und 2·21 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·775 > > 2·550 CO<sub>2</sub> > 0·230 H<sub>2</sub>O.  
 III. 3·716 > > 2·895 Halogen.

Gef.: I. 18·37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 1·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 18·42<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·68<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; III. 77·91<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OClBr<sub>4</sub>: 18·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·66<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 77·53<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen.

Das Parachlortetrabromanisol destilliert unzersetzt bei 353 bis 355° unter einem Drucke von 756 mm.

### Benzoylderivat des Parachlortetrabromphenols.

10 g Parachlortetrabromphenol wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge in üblicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat wurde durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in glänzenden, rein weißen Krystallkörnern vom Schmelzpunkt 203° erhalten.

20·83 mg Substanz lieferten 21·70 mg CO<sub>2</sub> und 1·92 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: 28·42<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 1·03<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H;

ber. für C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>4</sub>: 28·46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·92<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

### Tetrabromchinon (VI).

25 g Parachlortetrabromphenol wurden mit 100 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure, unter Erwärmung, wie dies auf p. 214 beschrieben ist, oxydiert. Auch die weitere Verarbeitung ist die gleiche. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man goldgelbe Blättchen, deren Analyse keinen Zweifel läßt, daß reines Bromanil vorliegt.

I. 3·230 mg Substanz lieferten 2·060 mg CO<sub>2</sub> und 0·060 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3·682 > > 2·770 Halogen.

Gef.: I. 17·40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 75·23<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 16·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·00<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 75·46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Auch durch die Reduktion zum Hydrochinon und nachherige Methylierung des Hydrochinons zum Tetrabromhydrochinondimethyläther, konnte eine weitere Identifizierung erfolgen.

### Tetrabromhydrochinondimethyläther.

5 g Tetrabromchinon wurden durch Kochen in Eisessiglösung mit 66prozentiger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von schwefeliger



Säure reduziert, das rohe Hydrochinon mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert, der Dimethyläther schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Fp. 194°.

0·1821 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1870 g AgJ.

Gef.: 13·570% OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 13·670% OCH<sub>3</sub>.

M. Kohn und S. Grün<sup>1</sup> haben bei der Bromierung des Nitrohydrochinondimethyläthers beobachtet, daß die Nitrogruppe durch Brom verdrängt wird und gleichzeitig die drei freien Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Brom ersetzt werden, wodurch Tetrabromhydrochinondimethyläther entsteht. M. Kohn und S. Grün haben den gleichen Äther auch durch Methylierung des Tetrabromhydrochinons erhalten und in beiden Fällen den Schmelzpunkt 194° gefunden.

Später haben M. Kohn und M. Heller<sup>2</sup> bei der Untersuchung der Entmethylierung des 2, 6-Dibrom-3, 5-dinitrohydrochinondimethyläthers mit Bromwasserstoff und Eisessig festgestellt, daß bei der genannten Reaktion beide Nitrogruppen gegen Brom ausgetauscht werden und das so entstehende Tetrabromhydrochinon in den Dimethyläther umgewandelt. Auch sie haben den gleichen Schmelzpunkt (194°) gefunden.

### *p*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenol (XI).

175 g rohes, im Xylolbad getrocknetes Parachlortetrabromphenol werden mit 420 g über Natrium frisch destillierten Benzols und 325 g wasserfreien, in der warmen Reibschale zerriebenen Aluminiumchlorids drei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade im lebhaften Sieden erhalten. Der Kolben muß wiederholt kräftig geschüttelt werden. Man kühlt sodann ab, gießt auf Eis, versetzt mit 250 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und äthert aus. Man verjagt den Äther auf dem Wasserbade und treibt das Benzol durch Abdestillieren aus einem schließlich bis 140° erhitzten Ölbad ab. Der Rückstand wird abgekühlt und mit überschüssigem Petroläther verrührt, mit Petroläther auf dem Saugfilter ausgewaschen und schließlich aus Ligroin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Fp. 121°.

21·90 mg Substanz lieferten 20·42 mg CO<sub>2</sub> und 2·43 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: 25·430% C, 1·270% H;

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OClBr<sub>2</sub>: 25·150% C, 1·060% H.

Das *p*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenol kann auch aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Es destilliert unter Atmosphärendruck bei 320 bis 321° unter einem Drucke von 743 mm unzersetzt über.

<sup>1</sup> a. a. O.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 46, 98 (1925).

In größerer Masse lichtbräunliche, sonst farblose langprismatische Krystalle; die bräunliche Farbe dürfte von beginnender Zersetzung herrühren. Die Substanz ist dimorph: aus Petroläther erhält man stengelige Krystalle mit gerader Auslöschung, in der Längsrichtung liegt  $\alpha$ ,  $\perp$  auf die Prismenzone steht die optische Normale und die stumpfe Bisektrix, leider konnte kein Schnitt senkrecht zu  $\alpha$  erhalten werden; aus den zu beobachtenden Interferenzbildern der Prismenflächen ist auf einen sehr kleinen Achsenwinkel zu schließen, wie er mit der pseudotetragonalen Form in Einklang steht.

Die Messung dieser Krystalle ergab eine große Annäherung an tetragonale Symmetrie und damit auch mit dem von Jäger gemessenen Tribromtoluol gleicher Stellung, noch mehr aber mit dem ebendasselbst beschriebenen 3,5-Br,4-J-Toluol. Beobachtet wurden die Flächen  $a$  (100),  $b$  (010),  $m$  (110),  $d$  (101),  $q$  (011). Auf den Prismenflächen wurden mit Petroläther in der Kälte monosymmetrische Ätzfiguren erhalten, in der Form von spitzen Zacken, die von der Normalen auf die

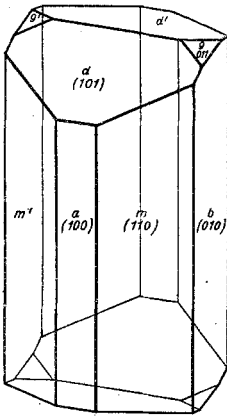


Fig. 6.

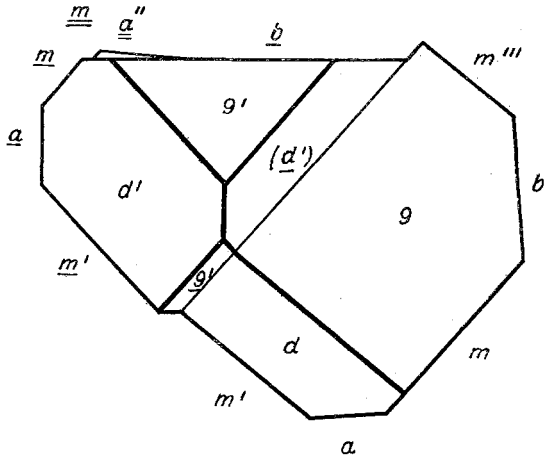


Fig. 7.

### 3,5-Dibrom-4-chlorphenol.

Prismenkante halbiert werden. Auf 010 entstanden nur sehr schmale Striche in der Längsrichtung. Das spezifische Gewicht wurde mittelst Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung zu 2.3565 bestimmt, Mol. Vol. daher 121.6, die topischen Parameter  $\chi = 7.0658$ ,  $\psi = 7.6674$ ,  $\omega = 2.2456$ . Zwillinge nach 110 sind häufig, Fig. 7 gibt ein Kopfbild eines solchen, Fig. 6 das perspektivische Bild eines einfachen Krystalles. Spaltbar sind die Krystalle nach dem Prisma.

Der pseudotetragonale Charakter, wie auch die Zwillingsbildung nach 110 findet sich auch bei dem triklinen, von Kohn und Soltesz<sup>1</sup> dargestellten 345 Tribromphenol.

Die aus heißem Wasser erhaltenen Krystalle bildeten dünne Nadeln ohne gut meßbare Endflächen, sie zeigten teils gerade, teils schiefe Auslöschung, wobei  $\alpha$  mit der Längsrichtung 15 bis 17° bildet, in der Prismenzone traten noch  $n$  (120) und  $l$  (210) hinzu. Die Winkel in dieser Zone waren nur um zirka einen halben Grad von denen der rhombischen Modifikation verschieden. Dieselben Eigenschaften besaßen auch die aus dem Schmelzflusse erhaltenen Krystalle. Im Präparate unter dem Deckglase zeigten letztere Risse, die teils senkrecht auf die Längsrichtung standen, teils mit derselben einen Winkel von 83°10' bildeten, in ersterem Falle löschten die breiten Blätter parallel der Längsrichtung aus, in letzterem bildete  $\alpha$  mit derselben 15 bis 17°. Bei solchen Tafeln beobachtet man im konvergenten

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 46; 247 (1925).

Lichte ein der optischen Normalen entsprechendes Interferenzbild, gerade auslöschende zeigen ein zwischen Achse und stumpfer Bisektrix liegendes Interferenzbild. Die zur Messung verwendbaren Krystalle waren stets trübe, so daß es bei dem Mangel an Endflächen nicht möglich war, zu entscheiden, welches der beiden, in der Prismenzone liegende Pinakoid die Symmetrieebene ist.

Die Zwillingsbildung nach dem Prisma ließ sich auch optisch an den Schmelzpräparaten erkennen.

Zum Schlusse sei noch eine Zusammenstellung der Elemente der verschiedenen hier erwähnten Substanzen gegeben:

Verbindung	Krystallsystem.	$a$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Tribromphenol	Triklin-pedial	1·02376	0·50166	100°48'48"	103°13'48"	90°56'44"
Tribromtoluol	Tetragonal	1	0·28365			
		101 Jäger = 111 Hlaw.	(umgestellt)	90	90	90
Dibromjodtoluol	Rhombisch-bip.	0·9481	?	90	90	90
Dibromchlorphenol	>	0·9215	0·2929	90	90	90
Dibromchlorphenol aus H <sub>2</sub> O	Monoklin	0·9148	?	90	94 50?	90
Dibromchlorphenol aus Schmelzfluß	>	0·9138	?	90	96 50	90

#### 4-Chlor-3, 5-dibromanisol.

Durch Methylieren des 4-Chlor-3, 5-dibromphenols mit Kalilauge und Dimethylsulfat wird das Anisol in üblicher Weise erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Prismen, die vakuumtrocken bei 82·5° schmelzen und bei 300° unter 745 *mm* Druck unzersetzt destillieren.

20·07 *mg* Substanz lieferten 20·58 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·23 *mg* H<sub>2</sub>O.

Gef.: 27·97% C, 1·80% H;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OClBr<sub>2</sub>: 27·97% C, 1·68% H.

#### 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitroanisol.

13 *g* gepulvertes 4-Chlor-3, 5-dibromanisol wurden allmählich in 120 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach vollständiger Lösung wurden 120 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch fünf Minuten stehen gelassen. Sodann wurde auf Eis gegossen, abgesaugt, mit 3prozentiger Kalilauge erwärmt, neuerlich abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum aus Ligroin umkrystallisiert.

Nadelige Krystalle vom Schmelzpunkt 128 bis 129°.

- I. 20·51 mg Substanz lieferten 16·59 mg CO<sub>2</sub> und 1·02 H<sub>2</sub>O,  
 II. 7·485            >            >            0·49 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 715 mm Druck.  
 Gef.: I. 22·06<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·56<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 7·27<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N;  
 ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>: 21·52<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·77<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 7·18<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N.

#### 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrophenol.

5 g 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitroanisol wurden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, 6 cm<sup>3</sup> 66prozentiger Bromwasserstoffsäure zugefügt, zwei Stunden im Einschlifffkolben unter Rückfluß gekocht und während dieser Zeit noch zweimal je 6 cm<sup>3</sup> rauchender Bromwasserstoffsäure zugefügt. Dann wurde in Wasser gegossen, abgesaugt und zuerst aus heißem Wasser, dann aus Ligroin umkrystallisiert. Die so erhaltenen lichtgelben, dünnen Prismen schmelzen bei 149°.

- I. 20·41 mg Substanz lieferten 14·615 mg CO<sub>2</sub> und 1·51 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 6·970            >            >            0·485 cm<sup>3</sup> N bei 18°, 715 mm Druck.  
 III. 3·345           >            >            0·216    N   > 24°, 725            >  
 IV. 4·076           >            >            2·126 mg Halogen.  
 Gef.: I. 19·52<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·82<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; II. 7·68<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N; III. 7·08<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N; IV. 52·16<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen;  
 ber. für C<sub>6</sub>HO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>: 19·13<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 0·27<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 7·44<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N, 51·90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen.

#### *p*-Chlor-*m*, *m*-dibrom-*o*, *o*-dijodphenol (XIII).

15 g 4-Chlor-3, 5-dibromphenol wurden durch Zusatz von 8·5 g Ätznatron und 50 cm<sup>3</sup> Wasser in Lösung gebracht, filtriert und die Flüssigkeit auf zirka 500 cm<sup>3</sup> verdünnt. 30 g Jod wurden andererseits durch Zusatz von 37 g Kaliumjodid und 35 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Die alkalische Phenollösung wurde mit dieser Jod-Jodkaliumlösung allmählich versetzt, danach gelinde erwärmt und abwechselnd mit 24 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Natronlauge und 34 cm<sup>3</sup> Jod-Jodkaliumlösung der eben angegebenen Konzentration in kleinen Anteilen versetzt. Das Gemisch wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das überschüssige Jod durch Zusatz von schwefeliger Säure entfernt, der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Das jodierte Phenol wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig und später aus Ligroin in dünnen, prismatischen Nadeln erhalten, die vakuumtrocken einen Zersetzungspunkt von 203° aufweisen.

- 4·096 mg Substanz lieferten 3·416 mg Halogen.  
 Gef.: 83·40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen;  
 ber. für C<sub>6</sub>HOCiBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>: 83·46<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Halogen.

#### *p*-Chlor-*m*, *m*-dibrom-*o*, *o*-dijodanisol.

4 g 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dijodphenol wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in üblicher Weise methy-



durch Erhitzen auf dem Wasserbade methyliert. Der krystallinisch erstarrte Methyläther wurde mit Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $158\cdot5^\circ$  erhalten.

I.  $3\cdot960$  mg Substanz lieferten  $2\cdot665$  mg  $\text{CO}_2$  und  $0\cdot290$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II.  $3\cdot334$  » »  $2\cdot586$  Halogen.

Gef.: I.  $18\cdot350\%$  C,  $0\cdot820\%$  H; II.  $77\cdot560\%$  Halogen;  
 ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OClBr}_4$ :  $18\cdot340\%$  C,  $0\cdot660\%$  H,  $77\cdot530\%$  Halogen.

Die Substanz destilliert bei  $346$  bis  $350^\circ$  unter einem Druck von  $765$  mm unzersetzt.

### Benzoylderivat des Orthochlortetrabromphenols.

$10$  g Orthochlortetrabromphenol wurden mit  $10$  g Benzoylchlorid und  $100$   $\text{cm}^3$  20prozentiger Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das rohe Benzoylderivat wurde abgesaugt, mit 10prozentiger, heißer Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält tafelige Krystalle von sechseckigem Umriß, die bei  $178^\circ$  schmelzen.

I.  $20\cdot22$  mg Substanz lieferten  $21\cdot11$  mg  $\text{CO}_2$  und  $2\cdot38$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II.  $20\cdot00$  » »  $20\cdot99$   $\text{CO}_2$  »  $2\cdot38$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: I.  $28\cdot470\%$  C,  $1\cdot310\%$  H; II.  $28\cdot620\%$  C;  $1\cdot330\%$  H;  
 ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2\text{ClBr}_4$ :  $28\cdot460\%$  C,  $0\cdot920\%$  H.

### Chlortribromchinon (VII).

$25$  g Orthochlortetrabromphenol wurden mit  $150$   $\text{cm}^3$  rauchender Salpetersäure erwärmt, bis Lösung eingetreten ist und der Oxydationsvorgang unter Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Dann wurde das Gemisch abgekühlt, auf Eisstücke gegossen der Niederschlag abgesaugt, mit warmem Alkohol extrahiert und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Das Chinon bildet zitronengelbe Blättchen, die in jeder Hinsicht dem Bromanil ähneln.

I.  $3\cdot890$  mg Substanz lieferten  $2\cdot670$  mg  $\text{CO}_2$  und  $0\cdot080$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II.  $4\cdot232$  mg » »  $3\cdot072$  Halogen.

Gef.: I.  $18\cdot720\%$  C,  $0\cdot020\%$  H; II.  $72\cdot590\%$  Halogen;  
 ber. für  $\text{C}_6\text{O}_2\text{ClBr}_3$ :  $18\cdot990\%$  C,  $0\cdot000\%$  H,  $72\cdot570\%$  Halogen.

### Chlortribromhydrochinondimethyläther.

$5$  g des Chlortribromchinons wurden in  $150$   $\text{cm}^3$  Eisessig gelöst und im Einschlißkolben unter Rückfluß unter Zusatz von  $10$   $\text{cm}^3$  rauchender Bromwasserstoffsäure eine halbe Stunde zum

Sieden erhitzt. Dann wurde zur Entfärbung eine möglichst konzentrierte, wässrige Lösung von schwefeliger Säure zugefügt. Nach kurzem Kochen wurde in Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das Hydrochinon in üblicher Weise mit Kali und Dimethylsulfat auf dem Wasserbad methyliert. Das Rohprodukt nach dem Verreiben mit Lauge und Auswaschen mit Wasser, durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Man erhält rein weiße Krystalle, die dem Tetrabromhydrochinondimethyläther außerordentlich ähnlich erscheinen. Fp.  $186^{\circ}$ .

0.1461 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.1673 g AgJ.

Gef.:  $15.13\%$  OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>3</sub>:  $15.16\%$  OCH<sub>3</sub>.

### *o*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenol (XII).

200 g im Xylolbad getrocknetes, rohes Orthochlortetrabromphenol wurden nach Zusatz von 500 g über Natrium destillierten Benzols und 350 g wasserfreien Aluminiumchlorids drei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade im lebhaften Sieden erhalten. Dann wurde der Kolbeninhalt abgekühlt, auf Eisstücke gegossen, mit zirka 250 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde auf dem Wasserbade, hierauf die Hauptmenge des Benzols auf dem Ölbad, dessen Temperatur schließlich auf  $130^{\circ}$  gesteigert wurde, abdestilliert. Der Rückstand wurde mit überschüssigem Petroläther versetzt. Die Petrolätherlösung wurde so oft mit Kalilauge ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern einer Probe der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung mehr erfolgte. Die vereinigten alkalischen Auszüge liefern auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das 2-Chlor-3, 5-dibromphenol in Form einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Fällung. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, unter heißem Wasser umgeschmolzen, neuerlich durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Destillation geht unter einem Drucke von 754 mm das Phenol von  $285$  bis  $287^{\circ}$  über und erstarrt in der Vorlage sofort. Für die Analyse wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Fp.  $68^{\circ}$ .

I. 21.925 mg Substanz lieferten 20.01 mg CO<sub>2</sub> und 2.38 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3.452            >            >            3.200 CO<sub>2</sub>    >   0.46 H<sub>2</sub>O.

III. 3.475            >            >            2.355 Halogen.

Gef.: I.  $24.89\%$  C,  $1.21\%$  H; II.  $25.28\%$  C,  $1.49\%$  H; III.  $67.77\%$  Halogen.

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OClBr<sub>2</sub>:  $25.15\%$  C,  $1.06\%$  H,  $68.21\%$  Halogen.

Aus Petroläther erhält man beim Abkühlen oder auch beim Verdunsten dünn weiß Nadeln ohne meßbare Endflächen. In der Längsrichtung liegt  $\alpha$ , durch die breitere Fläche erkennt man im konvergenten Lichte keine deutliche Interferenzfigur, die Doppelbrechung ist ziemlich stark; aus Wasser durch Abkühlen

der heißen Lösung noch dünnere Fäden ebenfalls mit  $\alpha$  in der Längsrichtung, aber etwas schwächere Doppelbrechung, in der Längsrichtung liegt die Achsenebene. Die Messung ergab keine ganz sicheren Resultate, es dürften vielfach Zwillinge nach 001 vorliegen.

Da keine deutlichen Endflächen entwickelt waren, konnte nur das Verhältnis  $c:a$  (beziehungsweise  $p_0 = 0.7187$ ,  $\beta = 71^\circ 11'$ ) bestimmt werden, die Krystalle sind offenbar nach der Orthodomenezone gestreckt.

Es wurden folgende Flächen angenommen:  $c$  (001),  $a$  (100),  $g$  (301) und  $d$  (101), welchen die Azimuthe bei Polarstellung der Längszone  $\xi_0$   $18^\circ 49'$ ,  $90^\circ$ ,  $69^\circ 05'$  und  $47^\circ 34'$  entsprechen. Für  $g$  (301) wurden zweierlei Werte zusammengezogen:  $70^\circ 36'$  (mit 22 Beobachtungen) und  $67^\circ 42'$  mit 9 Beobachtungen, beide Werte kamen sowohl als positive wie als negative Positionen vor, was eben auf Zwillingsbildung hindeutet, weder bei Annahme des rhombischen Systems, noch bei der Trennung dieser beiden Werte als (101) und ( $\bar{1}01$ ) kommt man zu rationalen Indizes für die übrigen Flächen, der Winkel  $a:c = 71^\circ 15'$  zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem Orthochlorotetrabromphenol, das aber gleichfalls nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte, wie auch von 2,6-Cl, 3,4,5-Br-Phenol. Mit der entsprechenden, von Jäger gemessenen Toluolverbindung (Zs. f. Kryst. 33, 578) ist bei geänderter Aufstellung ebenfalls eine Analogie nicht zu verkennen, so gibt Jäger für  $10\bar{1}:100$ ,  $51^\circ 22'$ , entsprechend unserem  $001:301 = 50^\circ 16'$ , doch liegt der andere ähnliche Winkel ( $10\bar{1}:001 = 69^\circ 45\frac{1}{2}'$ ) auf der entgegengesetzten Seite von  $101$ . Bei der schlechten Krystallisierbarkeit beider Substanzen ist eine eingehendere Diskussion untunlich.

### *o*-Chlor-*m*, *m*-dibromanisol.

40 g 2-Chlor-3, 5-dibromphenol wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Der Methyläther wurde mit heißer, verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Prismen vom Schmelzpunkt  $102.5^\circ$ .

I. 3.333 mg Substanz lieferten 3.420 mg  $\text{CO}_2$  und 0.500 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 4.045           "           "           2.630   Halogen.

Gef.: I. 27.980% C, 1.680% H, 65.020% Halogen.

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OClBr}_2$ : 27.970% C, 1.680% H, 65.030% Halogen.

Der Methyläther destilliert unzersetzt bei 291 bis  $293^\circ$  unter 754 mm Druck.

### 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitroanisol.

10 g 2-Chlor-3, 5-dibromanisol werden mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in der Weise nitriert, wie dies beim 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitroanisol, auf p. 233 beschrieben worden ist. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurden körnige Krystalle vom Schmelzpunkt  $125^\circ$  erhalten.

I. 20.475 mg Substanz lieferten 16.48 mg  $\text{CO}_2$  und 1.51 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 6.900           "           "           0.48  $\text{cm}^3$  N bei  $18^\circ$  und 715 mm Druck.

III. 4.165           "           "           2.082 mg Halogen.

Gef.: I. 21.950% C, 0.820% H; II. 7.670% N; III. 49.990% Halogen;

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{ClBr}_2$ : 21.520% C, 0.770% H, 7.180% N, 50.030% Halogen.



### 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrophenol.

5 g 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dinitroanisol wurden durch Erhitzen im Einschlißkolben mit 25  $cm^3$  Eisessig und 18  $cm^3$  rauchender Bromwasserstoffsäure, nach der gleichen Methode, wie auf p. 234 bei der Darstellung des 4-Chlor-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrophenols angegeben wurde, entmethyliert. Das Nitrophenol wurde zuerst aus heißem Wasser und nach dem Trocknen im Vakuum aus Ligroin umkrystallisiert. Es bildet kurze, dünne Nadeln, die bei 155 bis 157° schmelzen.

I.	20·23 mg	Substanz	lieferten	14·38 mg	CO <sub>2</sub>	und	7·90 mg	H <sub>2</sub> O.
II.	21·52	»	»	15·18	CO <sub>2</sub>	»	9·05	H <sub>2</sub> O.
III.	6·180	»	»	0·412 $cm^3$	N bei 19°,	715 mm	Druck,	
IV.	3·716	»	»	0·240	N bei 19°,	723 mm	Druck.	
V.	4·010	»	»	2·077 mg	Halogen.			

Gef.: I. 19·390% C, 0·430% H; II. 19·240% C, 0·470% H; III. 7·330% N;  
IV. 7·180% N; V. 51·800% Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>: 19·130% C, 0·270% H, 7·44 N, 51·900% Halogen.

### 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodphenol (XV).

15 g *o*-Chlor-*m*, *m*-dibromphenol wurden durch Zusatz von 8·5 g Ätznatron und 50  $cm^3$  Wasser in Lösung gebracht, filtriert und die Flüssigkeit auf 500  $cm^3$  verdünnt. Andererseits wurden 30 g Jod durch Zusatz von 37 g Kaliumjodid und 35  $cm^3$  Wasser, gelöst. Die alkalische Phenollösung wurde mit dieser Jod-Jodkaliumlösung allmählich versetzt, darnach gelinde erwärmt und abwechselnd mit 24  $cm^3$  20prozentiger Natronlauge und 34  $cm^3$  Jod-Jodkaliumlösung von der gleichen Konzentration wie oben angegeben, in kleinen Anteilen versetzt. Es tritt gewöhnlich eine Braunfärbung, oft sogar eine Fällung ein, die aber auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge wieder verschwindet. Das Gemisch wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das überschüssige Jod durch Zusatz von schwefeliger Säure oder besser Natriumsulfit, entfernt, der Niederschlag abgesaugt und mit schwefeliger Säure und Wasser gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde das Jodphenol aus Eisessig und nach dem Trocknen im Vakuum aus Ligroin umkrystallisiert. Es sind so kurze, dünne Prismen erhalten worden, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

I.	3·710 mg	Substanz	lieferten	1·760 mg	CO <sub>2</sub>	und	0·029 mg	H <sub>2</sub> O.
II.	3·714	»	»	1·775	CO <sub>2</sub>	»	0·170	H <sub>2</sub> O.
III.	3·490	»	»	2·922	Halogen.			
IV.	3·268	»	»	2·730	»			

Gef.: I. 12·940% C, 0·090% H; II. 13·030% C, 0·510% H; III. 83·720% Halogen; IV. 83·540% Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OClBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>: 13·380% C, 0·190% H, 83·460% Halogen.

### 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodanisol.

5 g des 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodphenols werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man eine wollige Krystallmasse, die unter dem Mikroskop dünne, weiße Nadeln erkennen läßt. Fp. 172°.

I. 3·303 mg Substanz lieferten 1·815 mg CO<sub>2</sub> und 0·240 mg H<sub>2</sub>O.

II. 4·312 » » 3·502 Halogen.

Gef.: I. 14·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·81<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 81·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OClBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>: 15·21<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 81·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen.

### 2-Chlor-3, 5-dibrom-6-jod-1, 4-benzochinon (XVIII).

5 g des 2-Chlor-3, 5-dibrom-4, 6-dijodphenols wurden nach derselben Methode wie auf p. 222 bei der Oxydation des 2, 4-Dichlor-3, 5-dibrom-6-jodphenols beschrieben worden ist, mit rauchender Salpetersäure zum Chinon oxydiert. Das erhaltene Chinon wurde aus Eisessig umkrystallisiert und in Form von orangeroten Blättchen erhalten. Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß Chlordibromjodchinon vorliegt.

I. 4·070 mg Substanz lieferten 2·545 mg CO<sub>2</sub> und 0·010 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3·570 » » 2·698 Halogen.

Gef. I. 17·05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·03<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H; II. 75·57<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen;

ber. für C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>J: 16·89<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 0·00<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H, 75·60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Halogen.

---