

Darstellung neuer Halogenphenole aus dem *m*-Chlorphenol (XXI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

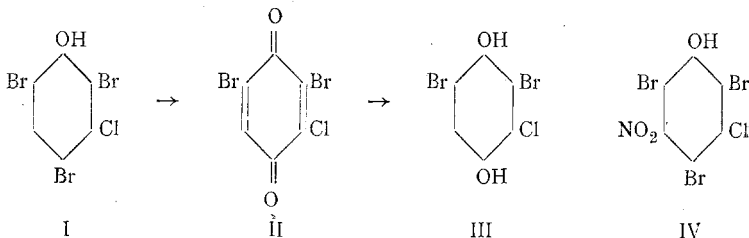
Moritz Kohn und Aron Zandman

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1926)

Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung bildet eine Fortsetzung der jüngst veröffentlichten Arbeit von M. Kohn und G. Dömötör.¹

Wir haben das *m*-Chlorphenol durch Bromierung mit 3 Molen Brom, welche in Brom-Bromkaliumlösung gelöst waren, in das 2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol (I) übergeführt. Das letztere liefert durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure glatt das bisher unbekannte 2,6-Dibrom-3-chlor-1,4-benzochinon (II). Durch Reduktion mit schwefeliger Säure wurde aus dem Chinon das 3-Chlor-2,6-dibromhydrochinon (III) erhalten. Der Methyläther des Hydrochinons ist ebenso wie der Methyläther des Tribrom-*m*-chlorphenols unter Atmosphärendruck so gut wie unzersetzt destillierbar.



Das Tribrom-*m*-chloranisol geht beim Eintragen in rauchende Salpetersäure in Lösung; es bildet sich das Tribrom-*m*-chlor-*m*-nitroanisol und die Entmethylierung des Nitrokörpers durch Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig ergibt das 2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV) vom F. P. 146, 5°.

J. Blanksma² ist schon im Jahre 1908 zu dem gleichen Tribrom-*m*-chlor-*m*-nitrophenol (IV), allerdings auf einem wesentlich umständlicheren und mühevolleren Weg, gelangt als wir. Er geht vom symmetrischen Trinitrobenzol aus und

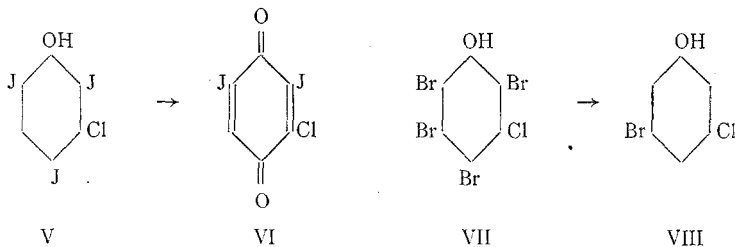
¹ Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol (XX. Mitteilung über Bromphenole). Vorgelegt in der Sitzung vom 18. März 1926.

² Zentralblatt 1908. I/724 bis 725.

überführt dasselbe in das 3,5-Dinitrophenol. Die partielle Reduktion des letzteren mit Schwefelammonium liefert das symmetrische *m*-Nitro-*m*-aminophenol. Die Diazotierung der Aminverbindung und die Behandlung der letzteren nach Soudmayer gibt das *m*-Chlor-*m*-nitrophenol, bei dessen Bromierung das 2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV) entsteht. J. Blanksma hat für seine Substanz den Schmelzpunkt 143° gefunden. Wir haben an unserem Präparate den Schmelzpunkt 146·5° beobachtet.

Wir haben das *m*-Chlorphenol auch der Jodierung in alkalischer Lösung unterworfen. Es treten hier drei Jodatome ein. Das Jodierungsprodukt ist das 2,4,6-Trijod-3-chlorphenol (V).

In den Publikationen von M. Kohn und A. Rosenfeld,¹ von M. Kohn und G. Dömötör,² sowie in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von M. Kohn und J. Pfeifer ist gezeigt worden, daß jodhaltige Pentahalogenphenole durch rauchende Salpetersäure zu jodhaltigen Tetrahalogenchinonen sich oxydieren lassen. Daß auch jodhaltige Tetrahalogenphenole durch rauchende Salpetersäure zu jodhaltigen Trihalogenchinonen oxydierbar sind, beweist das Verhalten unseres 2,4,6-Trijod-3-chlorphenols (V). Wenn man letzteres mit rauchender Salpetersäure behandelt, entsteht ein rotes Oxydationsprodukt. Dasselbe ist ein neuer Repräsentant der bisher noch spärlich vertretenen und wenig untersuchten interessanten Gruppe der Jodchinone, das 2,6-Dijod-3-chlorchinon (VI).



Auf Grund dieser Beobachtung kann man voraussehen, daß auch andere jodhaltige Tetrahalogenphenole bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure neue jodhaltige Trihalogenchinone liefern werden. Es wäre damit ein Weg von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung jodhaltiger Trihalogenchinone aufgefunden.

Das *m*-Chlorphenol liefert bei der Bromierung mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisen als Katalysator das *m*-Chlor-tetrabromphenol (VII). Wir haben das *m*-Chlor-tetrabromphenol mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol behandelt. Man erhält so in vorzüglicher Ausbeute das bisher unbekannte *m*-Chlor-*m*-bromphenol (VIII). Das *m*-Chlor-*m*-bromphenol, sowie

¹ Monatshefte für Chemie 46, 105 u. f. (1925).

² A. a. O.

sein Methyläther sind feste unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare Substanzen.

Durch Nitrierung des Phenols (VIII) wurde die bisher unbekannte Chlorbrompikrinsäure (IX), durch starke Nitrierung des Anisols das 2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromanisol gewonnen.



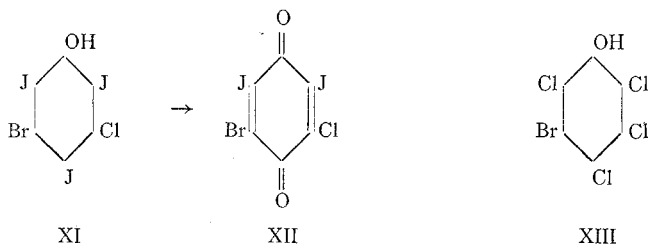
Wurde hingegen das *m*-Chlor-*m*-bromanisol in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, so erfolgte nur eine Dinitrierung.

Auch M. Kohn und M. Heller¹ hatten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte auf das 3, 5-Dibromanisol beobachtet, daß nur ein Dinitroprodukt entsteht, welches als das 3, 5-Dibrom-2, 4-dinitroanisol aufgefaßt wurde. Auch unser Chlorbromanisol gibt beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure nur ein Dinitroprodukt, welches wir in Analogie zum Kohn-Hellerschen Dinitroprodukt als das 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol (X) ansehen müssen.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180 bis 190° erfolgt Entmethylierung zum 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol.

Das *m*-Chlor-*m*-bromphenol ist in alkalischer Lösung mit drei Molen Jod glatt jodierbar; man erhält das 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol (XI).

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird ein neues jodhaltiges Tetrahalogenchinon, das 2, 6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon (XII) gebildet.



¹ Monatshefte für Chemie 46, 91 u. f. (1925).

Beim Einleiten von 3 Molen mit CO_2 -verdünnten Chlorgases in eine Eisessiglösung des *m*-Chlor-*m*-bromphenols gelingt ohne Schwierigkeit die Trichlorierung. Das Reaktionsprodukt ist das Tetrachlor-*m*-bromphenol (XIII) vom Schmelzpunkte 197° .

M. Kohn und J. Pfeifer haben zur gleichen Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, auf anderem Wege im hiesigen Laboratorium das Tetrachlor-*m*-bromphenol dargestellt.

Ihr Präparat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 197° . Das Anisoi, das 2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-brom-1-methoxybenzol, ist ein kristallisierter, unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierbarer Körper.

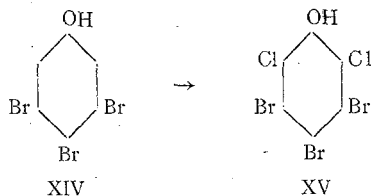
Das Tetrachlor-*m*-bromphenol ist auch schon vor mehreren Jahren von den Engländern Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward¹ ausgehend vom *m*-Bromanilin erhalten worden. Die genannten Chemiker finden den Schmelzpunkt 192° .

Da aber unser Tetrachlor-*m*-bromphenol, wie eben dargelegt, bei Bereitungen auf zwei verschiedenen von einander unabhängigen Wegen immer den Schmelzpunkt 197° (korr.) zeigt, liegt wohl die Möglichkeit vor, daß die Schmelzpunktangabe von Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward eine unkorrigierte ist.

Das *m-m*-Dibromphenol ist von M. Kohn und G. Soltesz² der vorsichtigen Bromierung unterworfen worden, wobei das 3, 4, 5-Tribromphenol (XIV) erhalten wurde. Das dritte Bromatom tritt somit in die 4-Stelle zum Hydroxyl.

Einen weiteren Nachweis für die Richtigkeit der Auffassung der Struktur des Tribromphenols von M. Kohn und G. Soltesz bietet die folgende Beobachtung:

Wir haben das 3, 4, 5-Tribromphenol (XIV) nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz dargestellt und dasselbe mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung chloriert. Das Reaktionsprodukt ist das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol (XV) vom Schmelzpunkt 223 bis 224° . Das Präparat liefert bei der Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat einen Methyläther vom Schmelzpunkt 145° .



M. Kohn und G. Dömötör³ haben ebenfalls das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol (XV) allerdings auf einem anderen, in ihrer jüngst veröffentlichten Mitteilung beschriebenen Wege dargestellt.

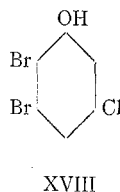
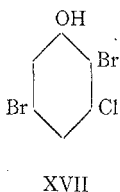
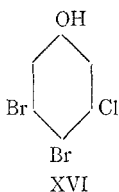
¹ Journ. Chem. Soc. London. 103, II, 1995—2006 (1913).

² Monatshefte für Chemie. 46, p. 245 u. f. (1925).

³ A. a. O.

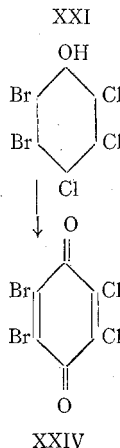
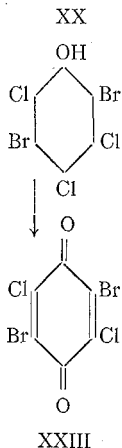
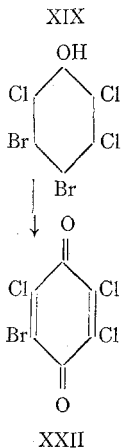
Ihr Phenol schmilzt bei 224°. Der von M. Kohn und G. Dömötör¹ erhaltene Methyläther schmilzt wie unser Methyläther auch bei 145°. Es ist also die Identität unserer Präparate mit denen von M. Kohn und G. Dömötör sichergestellt.

Bei der vorsichtigen Bromierung mit einem Mol Brom in kalter Eisessiglösung nimmt das *m*-Chlor-*m*-bromphenol ein Atom Brom auf. Das Reaktionsprodukt kann auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 3-Chlor-4,5-dibromphenol (XVI) oder das 3-Chlor-2,5-dibromphenol (XVII) oder das 3-Chlor-5,6-dibromphenol (XVIII) sein.



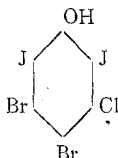
Zum Zwecke der Entscheidung dieser Frage haben wir das neue Dibrom-chlorphenol (XVI oder XVII oder XVIII) mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung chloriert. Man erhält dabei ein neues Trichlor-dibromphenol. Letzteres kann wieder entweder das 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) oder das 3,4,6-Trichlor-2,5-dibromphenol (XX) oder das 2,3,4-Trichlor-5,6-dibromphenol (XXI) sein.

Das Verhalten bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ermöglicht die Entscheidung. Das 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) müßte bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure das 2,3,6-Trichlor-5-bromchinon (XXII), das 3,4,6-Trichlor-2,5-dibromphenol (XX) das 2,5-Dibrom-3,6-dichlorchinon (XXIII) und das 2,3,4-Trichlor-5,6-dibromphenol (XXI) das 2,3-Dichlor-5,6-dibromchinon (XXIV) liefern.



Die Analysen des Oxydationsproduktes entscheiden mit aller Bestimmtheit, daß das Trichlor-bromchinon (XXII) vorliegt. Letzteres kann nur aus dem 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) hervorgegangen sein. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ist also ein zum Hydroxyl *p*-ständiges Bromatom unter Chinonbildung ausgetreten. Das Produkt der Monobromierung des *m*-Chlor-*m*-bromphenols ist demnach das *p*-Brom-*m*-chlor-*m*-bromphenol (XXV).

Bei der Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung nimmt das neue Dibrom-chlorphenol (XXV) zwei Jodatome auf. Es resultiert das *o*,*o*-Dijod-*m*,*p*-dibrom-*m*-chlorphenol (XXV).



XXV

Der Methyläther des 3-Chlor-4,5-dibromphenols ist durch ein Salpeterschwefelsäuregemisch in das Dinitroprodukt, das 1-Methoxy-2,6-dinitro-3-chlor-4,5-dibrombenzol, überführbar.

2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol (I).

(1-Oxy-2,4,6-tribrom-3-chlorbenzol.)

40 g Kaliumbromid werden in 100 cm^3 Wasser gelöst, nach vollständiger Auflösung werden dazu 12·5 cm^3 (3 Mole) Brom zugefügt. Das Brom löst sich glatt beim Umschütteln auf. In einer 1½ l Stöpselflasche, welche bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, suspendiert man 10 g *m*-Chlorphenol, gießt die oben erwähnte Brom-Bromkaliumlösung hinzu und schüttelt kräftig um. Es scheidet sich sofort ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln vom F. P. 105 bis 106°. Die Ausbeute entspricht der Theorie.

I. 0·3008 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne²: 0·5790 g AgCl + AgBr, während sich für 0·3008 g $C_6H_2OClBr_3$: 0·5820 g Halogensilber berechnen;

II. 0·2848 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·5489 g AgCl + AgBr, während sich für 0·2848 g $C_6H_2OClBr_3$: 0·5511 g Halogensilber berechnen.

¹ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigierte, sämtliche Siedepunkte unkorrigierte.

² H. Emde, Chem. Ztg., 35, 450 ff. (1911).

2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlorbenzol.)

Das 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und 20⁰/₀iger Kalilauge übergossen und zwei Stunden unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der nach der Abkühlung erstarrte Kuchen wird in einer Reibschale mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln vom F. P. 96°.

Nach dem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure destilliert das Anisol bei 323 bis 325° und einem Druck von 766 *mm* unzersetzt über.

I. 0·2442 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1529 *g* AgJ;II. 0·2701 *g* » » » » 0·1701 *g* AgJ;Gefunden: I. 8·27⁰/₀ OCH₃; II. 8·32⁰/₀ OCH₃;Berechnet für C₇H₄OClBr₃: 8·18⁰/₀ OCH₃.**2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisol).**

(1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlor-5-nitrobenzol.)

4 *g* des destillierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisols werden in kleinen Anteilen in 40 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit dunkler Farbe auf. Dann wird die Lösung auf Eisstücke gegossen. Es scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag ab; dieser wird abgesaugt, in einer Reibschale mit 2⁰/₀iger Kalilauge verrieben und zum Zwecke der Entfernung der alkalilöslichen Produkte schwach erwärmt. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält eine schneeweiße, wollige Krystallmasse, die bei mikroskopischer Betrachtung sehr dünne Nadeln erkennen läßt. F. P. 116°.

I. 2·059 *mg* Substanz lieferten 1·508 *mg* CO₂ und 0·18 *mg* H₂O;II. 9·05 *mg* » » 0·29 *cm*³ N bei 715 *mm* und 16°;III. 12·773 *mg* » » 0·373 *cm*³ N bei 728 *mm* und 21°;IV. 8·118 *mg* » » 0·230 *cm*³ N bei 728 *mm* und 21°;V. 0·2351 *g* » » nach Zeisel 0·1320 *g* AgJ;VI. 0·1644 *g* » » » » 0·0941 *g* AgJ.Gefunden: I. 19·97⁰/₀ C, 0·97⁰/₀ H; II. 3·56⁰/₀ N; III. 3·24⁰/₀ N; IV. 3·15⁰/₀ N; V. 7·41⁰/₀ OCH₃; VI. 7·56⁰/₀ OCH₃.Berechnet für C₇H₃O₃NClBr₃: 19·80⁰/₀ C, 0·71⁰/₀ H; 3·30⁰/₀ N; 7·31⁰/₀ OCH₃.

2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV).

(1-Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlor-5-nitrobenzol.)

5 g des umkrystallisierten 2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisols werden in einem vollständig trockenen Einschliffkolben in 20 cm^3 Eisessig aufgelöst und mit 10 cm^3 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt zwei Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde einige (etwa fünf) Kubikzentimeter rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach zwei Stunden gießt man den Inhalt des Kolbens in kaltes Wasser. Das abgeschiedene weiße Produkt säugt man ab, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer verdünnter Kalilauge, filtriert vom Ungelösten ab und fällt im Filtrat das Nitrophenol mit 20%iger Schwefelsäure aus. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so Nadeln vom F. P. 146·5°.

9·989 g Substanz lieferten 0·2793 cm^3 N bei 758 mm und 17°.

Gefunden: 3·28% N.

Berechnet für $C_6HO_3NClBr_3$: 3·41% N.

Blanksma gibt a. a. O. den F. P. 143° an.

2, 6-Dibrom-3-chlorchinon (II).

10 g des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenols werden in kleinen Anteilen in 60 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit roter Farbe auf. Dann wird die Lösung auf Eisstücke gegossen; es scheidet sich das Chinon in dichten gelben Flocken ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, durch Waschen mit Wasser von der überschüssigen Salpetersäure befreit und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom F. P. 164 bis 165°.

I. 3·624 mg Substanz lieferten 3·200 mg CO_2 und 0·07 mg H_2O ;

II. 3·305 mg » » 2·144 mg Halogen.

Gefunden: I. 24·08% C, 0·21% H; II. 64·87% Halogen.

Berechnet für $C_6HO_2ClBr_2$: 23·97% C; 0·33% H; 65·03% Halogen.

2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinon (III).

Das umkrystallisierte 2, 6-Dibrom-3-chlorchinon löst man in möglichst wenig Alkohol auf und fügt in der Siedehitze eine

20·90 *mg* Substanz lieferten 35·99 *mg* CO₂ und 4·119 *mg* H₂O.

Gefunden: 46·96% C; 2·20% H.

Berechnet für C₂₀H₁₁O₄ClBr₂: 47·02% C; 2·17% H.

2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol (V).

(1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3-chlorbenzol.)

64 *g* (4 Mole) Jod werden in ein Gemisch von 70 *g* Jodkalium und 70 *cm*³ Wasser eingetragen. Nach vollständiger Auflösung des Jods wird auf 100 *cm*³ mit Wasser verdünnt. Ferner werden 8 *g* *m*-Chlorphenol in eine 10%ige Lösung von 21 *g* KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen unter Umrühren hinzugefügt. Dann wird gelinde erwärmt, wiederum abgekühlt und filtriert. Das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei neben dem jodierten Phenol auch freies Jod ausgeschieden wird. Man versetzt mit konzentrierter wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Die durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig gereinigte Substanz bildet dünne Nadeln vom F. P. 139 bis 140°.

I. 0·2399 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·0692 *g* AgCl
und 0·3329 *g* AgJ;

II. 0·2930 *g* » » nach Baubigny und Chavanne: 0·0860 *g* AgCl
und 0·4071 *g* AgJ.

Gefunden: I. 7·13% Cl, 75·01% J; II. 7·26% Cl, 75·10% J.

Berechnet für C₆H₂OClI₃: 7% Cl, 75·21% J.

2, 6-Dijod-3-chlorchinon (VI).

5 *g* des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenols werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 35 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure unter reichlicher Jodausscheidung auf. Das Gemisch wird sofort auf Eisstücke gegossen und mit soviel schwefeliger Säure vorsichtig versetzt, als zur Entfernung des freien Jods eben nötig ist. Man saugt sodann ab und krystallisiert das Rohprodukt aus Alkohol um. Man erhält orangefarbene Krystallblätter vom F. P. 174 bis 175°.

4·078 *mg* Substanz lieferten 2·745 *mg* CO₂ und 0·17 *mg* H₂O.

Gefunden: 18·36% C, 0·46% H.

Berechnet für C₆HO₂ClJ₂: 18·26% C, 0·25% H.

2, 4, 6-Trijod-3-chloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3-chlorbenzol.)

Das 2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol wird in einer Stöpselflasche in 5%iger Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat übergossen und unter Kühlung geschüttelt. Dann wird das Gemisch in einem Weithalskolben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Der nach der Abkühlung erstarrte Kuchen wird in einer Reibschale mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt und mit Wasser gründlich nachgewaschen. Aus 96%igem Alkohol kristallisieren kurze dünne Nadeln aus, die bei 115.5° schmelzen.

- I. 0.3140 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0.0891 g AgCl
und 0.4260 g AgJ;
II. 0.3352 g > > nach Baubigny und Chavanne: 0.0954 g AgCl
und 0.4548 g AgJ;
III. 0.2162 g > > nach Zeisel: 0.0984 g AgJ;
IV. 0.2732 g > > > > 0.1249 g AgJ.

Gefunden: I. 7.02% Cl, 73.33% J; II. 7.04% Cl, 73.34% J; III. 6.01%
OCH₃; IV. 6.04% OCH₃.

Berechnet für C₇H₄OClI₃: 6.81% Cl, 73.19% J, 5.96% OCH₃.

Tetrabrom-*m*-chlorphenol (VII).

(1-Oxy-2, 4, 5, 6-tetrabrom-3-chlorbenzol.)

40 g *m*-Chlorphenol werden in einer Porzellanschale mit ein wenig Eisenpulver und der $4\frac{1}{2}$ -fachen der theoretisch erforderlichen Menge an Brom (300 cm³) in kleinen Anteilen versetzt. Da der entweichende Bromwasserstoff Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dadurch die weitere Bromierung behindert, müssen die Ränder der Schale fortwährend mit einer leuchtenden Flamme erwärmt werden. Wenn das ganze Brom hinzugefügt ist, läßt man mehrere Stunden stehen, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Der Überschuß an Brom wird auf dem siedenden Wasserbade verjagt, der zurückgebliebene feste Kuchen mit 200 cm³ Salzsäure (1:1) versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert, dann in einer Reibschale fein verrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus konzentriertem Eisessig umkristallisiert. Nadeln vom F. P. 209 bis 210°.

Darstellung des

***m*-Chlor-*m*-bromphenols (VIII)**

(1-Oxy-3-chlor-5-brombenzols)

aus Tetrabrom-*m*-chlorphenol (VII) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol:

In einem 1000 cm^3 fassenden Weithalskolben werden 100 g Tetrabrom-*m*-chlorphenol mit 280 g über Natrium frisch abdestillierten Benzols und 200 g wasserfreien, in der warmen Reibschale zerkleinerten Aluminiumchlorids versetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade drei Stunden unter Rückflußkühlung in lebhaftem Sieden unter häufigem Umschütteln erhalten. Es verfärbt sich dabei dunkelbraun und am Kolbenhals entsteht ein blauer Ring. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Kolben abgekühlt und der Inhalt auf Eisstücke gegossen. Das Gemisch wird mit Salzsäure stark angesäuert und das abgeschiedene Öl mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Gemisch von rohem *m*-Chlor-*m*-bromphenol und Brombenzol. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit 10%iger Kalilauge wird der phenolische Anteil extrahiert. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden durch Filtration von suspendierten Verunreinigungen befreit. Beim Ansäuern mit 25%iger Schwefelsäure wird das Phenol ausgefällt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers geht bereits bei der ersten Destillation das *m*-Chlor-*m*-bromphenol von 256 bis 260° bei einem Druck von 756 mm über und erstarrt sofort in der Vorlage. Für die Analyse wurde die Substanz durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Man erhält so Prismen vom F. P. 68 bis 69°, die dem von M. Kohn und A. Fink¹ dargestellten *m-m*-Dibromphenol außerordentlich ähnlich sind.

- I. 2·222 mg Substanz lieferten 2·808 mg CO₂ und 0·427 mg H₂O;
 II. 3·988 mg » » 5·105 mg CO₂ und 0·72 mg H₂O;
 III. 3·539 mg » » 1·977 mg Halogenen.

Gefunden: I. 34·47% C, 2·15% H; II. 34·91% C, 2·02% H; III. 55·86%
 Halogen.

Berechnet für C₆H₄OClBr: 34·71% C, 1·94% H, 55·63% Halogen.

m-Chlor-*m*-bromanisol.

(1-Methoxy-3-chlor-5-brombenzol.)

15 g des destillierten *m*-Chlor-*m*-bromphenols werden in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und Kalilauge übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zwei Stunden erhitzt. Der Kolben wird dann abgekühlt und der erstarrte Kuchen mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und einen Tag über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das trockene Rohprodukt destilliert ganz unzersetzt bei 238 bis 240° und einem Druck von 746 mm. Das Destillat erstarrt sofort kristallinisch. Durch Umkrystallisieren aus

¹ Monatshefte für Chemie 44, 188 (1923).

verdünntem Alkohol bekommt man Prismen, die bei 31·5° schmelzen.

- I. 0·2501 *g* Substanz lieferten nach Zeisel: 0·2656 *g* Ag J;
 II. 0·2825 *g* » » » » 0·3008 *g* Ag J.

Gefunden: I. 14·03% OCH₃; II. 14·07% OCH₃.

Berechnet für C₇H₆OClBr: 14·01% OCH₃.

Chlorbrompikrinsäure (IX).

(2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromphenol.)

Zur Nitrierung werden 8·15 *g* *m*-Chlor-*m*-bromphenol in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, allmählich in rote rauchende Salpetersäure (32·6 *g* von der Dichte 1·52) eingetragen und während einer dreiviertel Stunde im Wasserbade bis auf 70° erwärmt. Dann wird die Flüssigkeit mäßig verdünnt und mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht. Das schwer lösliche, orange gefärbte Chlorbromkalumpikrat saugt man ab und wäscht aus. Das Salz wird durch Schütteln mit doppelt normaler Schwefelsäure und Äther zersetzt und die ätherische Lösung wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, so daß sie keine Kaliumverbindung mehr enthält. Der Äther wird abdestilliert und der zurückgebliebene Kuchen aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Lichtgelbe, dünne, kurze Prismen vom F. P. 165·5°.

- I. 3·576 *mg* Substanz lieferten 0·393 *cm*³ N bei 728 *mm* und 21°;
 II. 5·277 *mg* » » » 0·586 *cm*³ N bei 728 *mm* und 22°;
 III. 0·2407 *g* » » » nach Baubigny und Chauvanne: 0·2303 *g*
 AgCl + AgBr, während sich für 0·2407 *g*
 C₆HO₇N₃ClBr 0·2328 *g* Halogensilber berechnen.

Gefunden: I. 12·22% N; II. 12·31% N.

Berechnet für C₆HO₇N₃ClBr: 12·27% N.

Methyläther der Chlorbrompikrinsäure.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

2 *g* des *m*-Chlor-*m*-bromanisols löst man in kleinen Portionen in 6 *cm*³ eisgekühlter rauchender Salpetersäure (Dichte 1·52) und fügt 6 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure hinzu, erwärmt dann die Lösung vorsichtig einige Minuten am Drahtnetz auf 50° und läßt sie 3 bis 4 Stunden stehen. Man gießt in Eiswasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht nach und krystallisiert aus

Alkohol um. Schöne tafelige Krystalle, die bei 106 bis 107° schmelzen.

- I. 7.79 mg Substanz lieferten 0.793 cm³ N bei 728 mm und 19°;
 II. 0.2173 g » » nach Baubigny und Chavanne: 0.2006 g AgCl + AgBr, während sich für C₇H₃O₇N₃ClBr 0.2019 g Halogensilber berechnen;
 III. 0.2336 g » » nach Zeisel 0.1559 g AgJ;
 IV. 0.2541 g » » » » 0.1709 g AgJ.

Gefunden: I. 11.40% N, III. 8.81% OCH₃; IV. 8.88% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₇N₃ClBr: 11.79% N, 8.70% OCH₃.

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol (X).

(1-Methoxy-2, 4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

9 g des destillierten und fein verriebenen *m*-Chlor-*m*-bromanisols werden in kleinen Anteilen in 30 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Wenn alles in dunkler Farbe gelöst ist, wird das Gemisch auf Eisstücke gegossen. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom F. P. 165°.

- I. 2.620 mg Substanz lieferten 0.2098 cm³ N bei 746 mm und 18°;
 II. 3.765 mg » » 0.298 cm³ N bei 746 mm und 17°;
 III. 0.2500 g » » nach Zeisel 0.1845 g AgJ.

Gefunden: I. 9.22% N; II. 9.14% N; III. 9.75% OCH₃.

Berechnet für C₇H₄O₅N₂ClBr: 8.99% N, 9.96% OCH₃.

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol.

(1-Oxy-2, 4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

5 g des 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisols werden mit 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in einem Kolben vorsichtig durch Erwärmung auf 180 bis 190° gebracht und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis die Flüssigkeit gerade gelinde zu schäumen beginnt. Der Inhalt des Kolbens wird dann durch Umgießen in einen zweiten leeren Kolben abgekühlt. Die Entwicklung brauner Dämpfe beim Erhitzen muß sorgfältig vermieden werden. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert wird. Ein über 190° hinausgehendes Erhitzen verursacht eine Braunfärbung der Substanz, die nur durch Auflösen in Lauge und Fällen mit ver-

dünnter Schwefelsäure zu beseitigen ist. Lichtgelbe Krystallkörner vom F. P. 97°.

3·717 mg Substanz lieferten 0·302 cm³ N bei 728 mm und 19°.

Gefunden: 9·09% N.

Berechnet für C₆H₂O₅N₂ClBr: 9·42% N.

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol (XI).

(1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3-chlor-5-brombenzol.)

44 g (4 Mole) Jod werden in ein Gemisch von 50 g Jodkalium und 50 cm³ Wasser eingetragen. Nach vollständiger, durch gelinde Erwärmung bewerkstelligter Auflösung des Jods wird auf 100 cm³ mit Wasser verdünnt. Ferner werden 12 g *m*-Chlor-*m*-bromphenol in eine 10%ige Lösung von 19 g KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen unter starkem Umrühren hinzugefügt. Dann wird gelinde erwärmt, wiederum abgekühlt und filtriert; das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei neben dem jodierten Phenol auch freies Jod ausgeschieden wird. Man versetzt mit starker wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und reinigt durch Umkrystallisieren aus konzentriertem Eisessig. Die Substanz stellt dünne Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar.

I. 0·2653 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·3215 g AgJ und 0·1485 g AgCl + AgBr, während sich für 0·2653 g C₆HOCIBrJ₃ 0·1501 g AgCl + AgBr berechnen;

II. 0·3227 g » » nach Baubigny und Chavanne: 0·3896 g AgJ und 0·1815 g AgCl + AgBr, während sich für 0·3227 g C₆HOCIBrJ₃ 0·1826 g AgCl + AgBr berechnen.

Gefunden: I. 65·5% J; II. 65·26% J.

Berechnet für C₆HOCIBrJ₃: 65·07% J.

2, 6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon (XII).

4 g des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenols werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 70 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure unter reichlicher Jodausscheidung auf. Das Gemisch wird sofort auf Eisstücke gegossen und mit soviel schwefeliger Säure vorsichtig versetzt, als zur Entfernung des freien Jods eben nötig ist. Man saugt sodann ab und krystallisiert das

Rohprodukt aus Alkohol um. Orangerote Krystallblätter vom F. P. 253 bis 255°.

- I. 3·621 mg Substanz lieferten 2·060 mg CO₂ und 0·06 mg H₂O;
 II. 3·835 mg » » 2·982 mg Halogen.

Gefunden: I. 15·51% C, 0·18% H; II. 77·76% Halogen.

Berechnet für C₆O₂ClBrJ₂: 15·22% C, 78·02% Halogen.

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromanisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3-chlor-5-brombenzol.)

Das 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol wird mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge in der üblichen Weise bei Wasserbadtemperatur methyliert. Der Methyläther wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 199°.

- I. 0·2976 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·3510 g AgJ und 0·1632 g AgCl + AgBr, während sich für 0·2976 g C₇H₃OClBrJ₃ 0·1645 g AgCl + AgBr berechnen;
 II. 0·2843 g » » nach Baubigny und Chavanne: 0·3349 g AgJ und 0·1562 g AgCl + AgBr, während sich für 0·2843 g C₇H₃OClBrJ₃ 0·1571 g AgCl + AgBr berechnen;
 III. 0·2932 g » » nach Zeisel 0·1114 g Ag J;
 IV. 0·2648 g » » » » 0·1001 g Ag J.

Gefunden: I. 63·75% J; II. 63·67% J; III. 5·02% OCH₃; IV. 4·99% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OClBrJ₃: 63·55% J, 5·17% OCH₃.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromphenol (XIII).

(1-Oxy-2, 3, 4, 6-tetrachlor-5-brombenzol.)

10 g des umkrystallisierten *m*-Chlor-*m*-bromphenols löst man in Eisessig auf. Man leitet sodann unter Kühlung nach Gräbe's¹ Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes mit CO₂ verdünntes Chlorgas in der drei Molen entsprechenden Menge ein. Dabei scheidet sich bereits ein beträchtlicher Teil des Tetrachlor-*m*-bromphenols als weißer voluminöser Krystallbrei aus. Zur vollständigen Ausfällung muß in viel kaltes

¹ Berichte 35; 43 und 2754 (1902).

Wasser eingegossen werden. Man saugt ab, krystallisiert aus Eisessig um und erhält kurze säulenförmige Krystalle vom F. P. 197°.

- I. 3·534 *mg* Substanz lieferten 3·055 *mg* CO₂ und 0·20 *mg* H₂O;
 II. 3·876 *mg* » » 2·758 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 23·57% C, 0·63% H; II. 71·16% Halogen.

Berechnet für C₆HOCl₄Br: 23·17% C, 0·32% H, 71·36% Halogen.

Die Engländer Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward,¹ die das 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol, ausgehend vom *m*-Bromanilin, dargestellt haben, finden den Schmelzpunkt 192°.

M. Kohn und J. Pfeifer² haben für diese im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege dargestellte Verbindung in Übereinstimmung mit uns den F. P. von 197° gefunden.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromanisol.

(1-Methoxy-2,3,4,6-tetrachlor-5-brombenzol.)

Das 2,3,4,6-Tetrachlor-*m*-bromphenol wird wie gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur methyliert. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt destilliert ganz unzersetzt bei 310 bis 313° und einem Druck von 745 *mm* über und erstarrt sofort in der Vorlage. Die destillierte Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln vom F. P. 115·5°.

- I. 0·2750 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·6422 *g*
 AgCl + AgBr, während sich für 0·2750 *g*
 C₇H₃OCl₄Br 0·6445 *g* Halogensilber be-
 rechnen;
 II. 0·2258 *g* » » Zeisel 0·1663 *g* AgJ.

Gefunden: II. 9·73% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OCl₄Br: 9·55% OCH₃.

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

(1-Oxy-2,6-dichlor-3,4,5-tribrombenzol.)

15 *g* des umkrystallisierten 3,4,5-Tribromphenols³ löst man in 100 *cm*³ Eisessig auf, man leitet sodann unter Kühlung nach Gräbe's Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure

¹ A. a. O.

² A. a. O.

³ Dargestellt nach M. Kohn und G. Soltész a. a. O.

dargestelltes, mit CO_2 verdünntes Chlorgas in der 2 Molen entsprechenden Menge ein. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. F. P. $223\cdot5^\circ$.

0·2619 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·5552 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für 0·2619 g $\text{C}_6\text{HOCl}_2\text{Br}_3$ 0·5570 g Halogensilber berechnen.

M. Kohn und G. Dömötör¹ haben für diese auf anderem Wege dargestellte Substanz ebenfalls den Schmelzpunkt 224° gefunden.

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

(1-Methoxy-2, 6-dichlor-3, 4, 5-tribrombenzol.)

Das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol wird in 5%iger Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat übergossen und bei Wasserbadtemperatur eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom F. P. 145° .

I. 0·2432 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·4974 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für 0·2432 g $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$ 0·4997 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ berechnen;

II. 0·2930 g » » » Zeisel 0·1641 g AgJ .

Gefunden: II. $7\cdot39\%$ OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$: $7\cdot49\%$ OCH_3 .

M. Kohn und G. Dömötör¹ geben ebenfalls den Schmelzpunkt 145° an.

3-Chlor-4, 5-dibromphenol (XVI).

(1-Oxy-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

25 g des *m*-Chlor-*m*-bromphenols werden in 125 cm^3 Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise und unter Kühlung eine Lösung von 6 cm^3 Brom (knapp 1 Mol) in 30 cm^3 Eisessig hinzugefügt. Man läßt die dunkel gefärbte Lösung stehen, wobei man von Zeit zu Zeit den Kolben schüttelt. Nach Ablauf einer Stunde wird in 800 cm^3 Wasser gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab. Nach längerem Stehen wird das Öl fest. Man saugt ab,

¹ A. a. O.

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

(1-Oxy-2, 3, 6-trichlor-4, 5-dibrombenzol.)

10 g des umkrystallisierten 3-Chlor-4, 5-dibromphenols werden in 80 cm^3 Eisessig gelöst und sodann mit der 2 Molen entsprechenden Menge mit CO_2 verdünnten Chlors, welches nach Gräbe's Vorschrift dargestellt wird, unter guter Kühlung chloriert. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält Nadeln vom F. P. 204. bis 205°.

- I. 3·978 mg Substanz lieferten 2·920 mg CO_2 und 0·11 mg H_2O ;
 II. 3·555 mg > > 2·648 mg Halogen.

Gefunden: I. 20·02% C, 0·30% H; II. 74·49% Halogen.

Berechnet für $C_6HOCl_3Br_2$: 20·27% C, 0·28% H; 74·94% Halogen.

2, 3, 6-Trichlor-5-bromchinon (XXII).

7 g des umkrystallisierten 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenols werden in 70 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich darin glatt auf. Dann wird die Lösung eine kurze Zeit erwärmt, bis die Oxydation unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt ab und gießt auf Eisstücke. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne gelbe Blättchen, die bei 260° noch nicht schmelzen.

- I. 3·354 mg Substanz lieferten 3·035 mg CO_2 und 0·07 mg H_2O ;
 II. 3·422 mg > > 2·195 mg Halogen.

Gefunden: I. 24·68% C, 0·23% H; 64·14% Halogen.

Berechnet für $C_6O_2Cl_3Br$: 24·8% C, 64·17% Halogen.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel, daß hier reines Trichlorbromchinon vorliegt.

2, 6-Dijod-3-chlor-4, 5-dibromphenol (XXV).

(1-Oxy-2, 6-dijod-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

24 g ($2\frac{2}{3}$ Mole) Jod werden in ein Gemisch von 30 g Jodkalium und 30 cm^3 Wasser eingetragen. Nach vollständiger Auflösung des Jods wird auf 60 cm^3 mit Wasser verdünnt. Ferner werden 10 g des umkrystallisierten 3-Chlor-4, 5-dibrom-

phenols in eine 10⁰/₀ige Lösung von 10 g KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen hinzugefügt. Dann wird schwach erwärmt und in verdünnte Schwefelsäure hineinfltriert. Es fällt das 2,6-Dijod-3-chlor-4,5-dibromphenol aus. Man versetzt zum Zwecke der Entfernung des freien Jods mit überschüssiger schwefeliger Säure, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und krystallisiert aus Eisessig um.

3·751 mg Substanz lieferten 3·133 mg Halogen.

Gefunden: 83·52⁰/₀ Halogen.

Berechnet für C₆HOCIBr₂J₂: 83·46⁰/₀ Halogen.

Dünne prismatische Nadeln, die bei 191 bis 192° schmelzen.
