

# Über einige vom *o*-Chlorphenol sich herleitende Halogenphenole

## XXII. Mitteilung über Bromphenole

Von

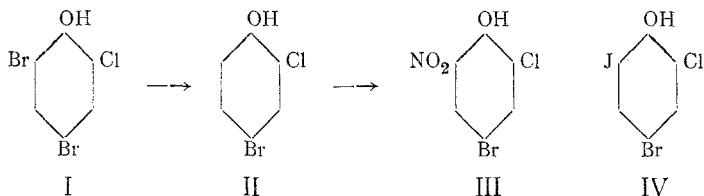
Moritz Kohn und Josef Julius Sußmann

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

Für die Entbromung der Halogenphenole ist, wie in mehreren der vorangehenden Abhandlungen<sup>1</sup> berichtet worden ist, stets die Einwirkung des Aluminiumchlorids in Gegenwart von Benzol verwendet worden. Vor längerer Zeit ist jedoch im hiesigen Laboratorium die Untersuchung der Entbromung von Halogenphenolen durch Zinkstaub und Eisessig in Angriff genommen worden. Im folgenden soll über Versuche auf diesem Gebiete berichtet werden, bei denen das *o*-Chlorphenol als Ausgangsmaterial gedient hat. Diese Gelegenheit haben wir gleichzeitig benützt, um eine Anzahl von Lücken, welche die Reihe der vom *o*-Chlorphenol sich herleitenden Verbindungen noch aufweist, auszufüllen. Wir haben beobachtet, daß eine Eisessiglösung des 2-Chlor-4,6-Dibromphenols (I)<sup>2</sup> beim Kochen mit Zinkstaub leicht entbromt wird; man erhält dabei ein unter Atmosphärendruck von 232 bis 235° (unkorrigiert) destillierendes, krystallinisch erstarrendes Phenol, welches sich als das



*o*-Chlor-*p*-Bromphenol (II) erwiesen hat. Denn bei der Nitrierung mit farbloser Salpetersäure entsteht das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Nitrophenol (III).

Unser Nitrokörper zeigt den von Ling<sup>3</sup> für das 2-Chlor-4-Brom-6-Nitrophenol angegebenen Schmelzpunkt (114°). Bekanntlich

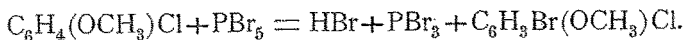
<sup>1</sup> M. Kohn und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie von 1923 an.

<sup>2</sup> Weitere Angaben über das 2-Chlor-4,6-Dibromphenol enthält eine demnächst zur Veröffentlichung gelangende Arbeit von M. Kohn und F. Rabinowitsch.

<sup>3</sup> Soc., 55, 585—587.

entstehen bei der Bromierung der Phenole in den meisten Fällen zunächst *p*-Bromphenole und erst, wenn die Parastellungen besetzt sind, suchen die später eintretenden Bromatome die Orthostellungen zum Hydroxyl auf. Die Entbromung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenols mit Zinkstaub und Eisessig lehrt somit, daß das bei der Bromierung später eintretende, zum Hydroxyl *o*-ständige Bromatom bei der Entbromung zuerst austritt.

Wir sind in der Lage, auch einen anderen Weg anzugeben, der die Darstellung des *o*-Chlor-*p*-Bromphenols ermöglicht. Für diesen Zweck wird das *o*-Chlorphenol durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat zunächst in das *o*-Chloranisol verwandelt und letzteres (1 Mol) mit einem Mol Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad bis zur beendigten Bromwasserstoffentwicklung erhitzt, wobei die Umwandlung in das *o*-Chlor-*p*-Bromanisol erfolgt.



Beim Eingießen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Wasser fällt das *o*-Chlor-*p*-Bromanisol in Form eines krystallinisch erstarrenden Öles aus. Das Reaktionsprodukt ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar. Die Entmethylierung des Anisols durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure gibt das *o*-Chlor-*p*-Bromphenol. Denn das in der geschilderten Weise, ausgehend vom *o*-Chloranisol dargestellte *o*-Chlor-*p*-Bromphenol kann ebenfalls einwandfrei durch die Nitrierung identifiziert werden. Man erhält auch hier das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Nitrophenol vom richtigen Schmelzpunkt 113°. Würde das isomere *o*-Chlor-*o*-Bromphenol vorliegen, so könnte bei der Nitrierung nur das *o*-Chlor-*o*-Brom-*p*-Nitrophenol sich bilden, welches bei 137° schmilzt.<sup>1</sup> Das *o*-Chlor-*p*-Bromphenol nimmt ohne Schwierigkeit ein Atom Jod in alkalischer Lösung auf. Es resultiert das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Jodphenol (IV). Letzteres kann mit Kalilauge und Dimethylsulfat in das 2-Chlor-4-Brom-6-Jodanisol übergeführt werden.

Wir haben das *o*-Chlorphenol durch Einwirkung einer überschüssigen Brombromkaliumlösung in das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenolbrom (Chlortribromzyklohexadiënon, V) übergeführt, letzteres durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu dem in der Literatur bereits beschriebenen 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) oxydiert, welches wir mit schwefeliger Säure reduziert haben. Durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat haben wir den 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther gewonnen, der mit rauchender Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) nitrierbar ist.

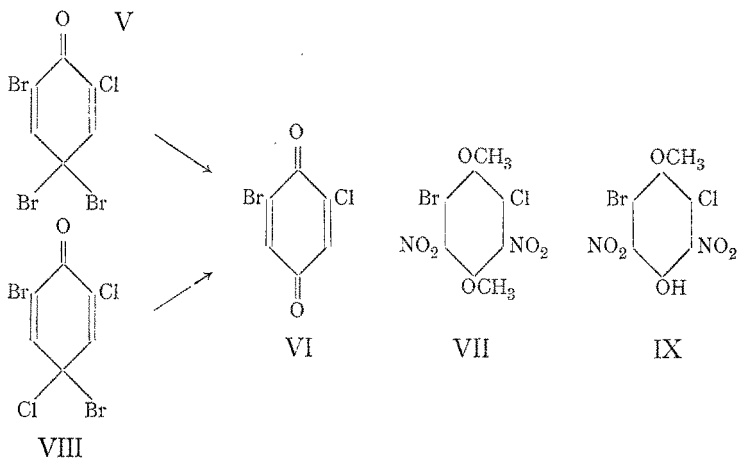
Dabei haben wir uns der analogen Reaktionsfolge bedient, durch die M. Kohn und L. W. Guttman<sup>2</sup> ausgehend vom Tri-

<sup>1</sup> Ling, Soc., 55, 57; Clark, Am., 14, 563.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 573 u. f. (1924).

bromphenolbrom zum 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyl-äther und später M. Kohn und R. Marberger<sup>1</sup> ausgehend vom Trichlorphenol zum 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyl-äther gelangt sind.

Zum 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther kann man übrigens auch gelangen, wenn man vom Phenol ausgeht. M. Kohn und S. Sußmann<sup>2</sup> haben seinerzeit mitgeteilt, daß Phenol durch Chlorierung mit 2 Molen Chlor in kalter Eisessiglösung in das 2,4-Dichlorphenol übergeht, während das 2,6-Dichlorphenol dabei nicht in nennenswerten Mengen gebildet wird. Durch Bromierung des 2,4-Dichlorphenols mit überschüssigem Brom in Form einer Brombromkaliumlösung erhält man das 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VIII), welches durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) umgewandelt wird. Das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) wird mit schwefeliger Säure zum 2-Chlor-6-Bromhydrochinon reduziert, letzteres methyliert und der Methyl-äther mit rauchender Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) nitriert.



Wir möchten aber doch dem ersten Verfahren, welches vom *o*-Chlorphenol ausgeht, den Vorzug geben gegenüber dem zweiten, bei dem das aus Phenol dargestellte 2,4-Dichlorphenol als Ausgangsmaterial verwendet wird. Im ersten Falle wird bei der Oxydation des Ketobromids, des 2-Chlor-4,6-Dibromphenolbroms (V) zum 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) nur freies Brom abgespalten. Dagegen erfolgt im zweiten Falle bei der Oxydation des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbroms (VIII) zum 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) neben der Abspaltung von Brom auch die Abspaltung von Chlor und es

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 647 u. f. (1924).

<sup>2</sup> » » » » 46, 584 (1925).

ist jedenfalls möglich, daß das im Oxydationsgemisch in Freiheit gesetzte Chlor einen Teil des Broms im chinoiden Kern verdrängt und an seine Stelle tritt.

Wir haben den 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) mit siedendem Pyridin behandelt und aus dem gebildeten *m*-Methylpyridiniumsalz des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers durch Ansäuern den 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (IX) erhalten.

### Reduktion des 2-Chlor-4,6-Dibromphenols (I) zum 2-Chlor-4-Bromphenol (II) durch Zinkstaub und Eisessig.

60 g 2-Chlor-4,6-Dibromphenol werden mit der gleichen Menge Zinkstaub und 200 *cm*<sup>3</sup> Eisessig unter Rückflußkühlung 1½ Stunden gekocht. Man gießt die Lösung durch ein Faltenfilter, um den überschüssigen Zinkstaub zu entfernen, und läßt das Filtrat in Wasser einfließen, wobei sich ein Öl ausscheidet, welches ausgeäthert wird. Nach dem Vertreiben des Äthers destilliert die Substanz bei 232 bis 235° (unkorrigiert) und einem Druck von 750 *mm*. Das Destillat erstarrt bald in der Vorlage krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 45°.

### 2-Chlor-4-Brom-6-Nitrophenol (III).

5 g *o*-Chlor-*p*-Bromphenol werden in kalte farblose Salpetersäure von der Dichte 1·4 eingetragen. Nachdem das Gemisch mit einem Glasstab gut verrieben wurde, wird es in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden gelbe Krystalle erhalten, die bei 115°<sup>1</sup> schmelzen.

0·1465 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·2063 g AgBr+AgCl, während theoretisch 0·1465 g C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>BrClN 0·1923 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.

### 2-Chloranisol.

100 g *o*-Chlorphenol (Siedepunkt 172 bis 178° bei 748 *mm*) werden, wie üblich, mit Kalilauge und Dimethylsulfat zunächst in der Kälte in einer Stöpselflasche methyliert, wobei sich ein Öl ausscheidet, dann wird das Gemisch zum Zweck der Vervollständigung der Reaktion eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit muß nach Beendigung der Methylierung alkalisch reagieren, widrigenfalls muß frische Lauge zugegeben und neuerlich auf dem siedenden Wasserbad erhitzt werden. Man läßt erkalten, sammelt das Öl mit Äther und unterwirft den nach dem Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstand der Destillation. Siedepunkt 194 bis 200° (unkorrigiert) bei einem Druck von 751 *mm*.

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

### 2-Chlor-4-Bromanisol.

20·6 g *o*-Chloranisol (1 Mol) werden in einem trockenen mit Steigrohr versehenen Kolben mit 62 g Phosphorpentabromid (1 Mol) versetzt. Die Reaktion setzt unter Selbsterwärmung und Bromwasserstoffentwicklung schon ohne äußere Wärmezufuhr ein. Sodann wird im siedenden Salzwasserbad eine halbe Stunde erhitzt. Man kühlt den Kolben ab und gießt den Inhalt unter Umrühren auf Eisstücke. Das anfangs abgeschiedene Öl erstarrt bald kristallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und verreibt gründlich mit Kalilauge. Das rohe Chlorbromanisol wird wiederum abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Es geht bei der Destillation unter einem Druck von 748 *mm* bei 241 bis 248° (unkorrigiert) über und erstarrt sofort in der Vorlage. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die weißen Nadeln bei 70°.

0·1635 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1775 g AgJ.

Gef.: 14·35% OCH<sub>3</sub>;

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>OClBr: 14·01% OCH<sub>3</sub>.

### Darstellung des 2-Chlor-4-Bromphenols (II) durch Entmethylierung des 2-Chlor-4-Bromanisols.

20 g *o*-Chlor-*p*-Bromanisol werden in einem Einschlißkolben unter Rückflußkühlung in essigsaurer Lösung solange unter Zusatz 66% Bromwasserstoffsäure in lebhaftem Sieden erhalten, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Kalilauge vollständig löst. Falls ungelöste Anteile zurückbleiben, so muß das Kochen unter Zusatz von frischer Bromwasserstoffsäure noch fortgesetzt werden. Man gießt nach beendiger Entmethylierung in Wasser, wobei sich ein Öl ausscheidet, das ausgeäthert wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert. Das 2-Chlor-4-Bromphenol ging unter einem Druck von 749 *mm* bei 231 bis 237° über. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmelzen die weißen Nadeln bei 47°.

Die Identität des so erhaltenen *o*-Chlor-*p*-Bromphenols mit dem durch die Reduktion des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenols mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten Produkte erweist überdies auch die Nitrierung. Der durch Übergießen mit farbloser Salpetersäure entstehende Nitrokörper schmilzt nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 113°.<sup>1</sup>

### 2-Chlor-4-Brom-6-Jodphenol (IV).

10 g *o*-Chlor-*p*-Bromphenol werden mit 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser und 5·8 g Ätznatron versetzt und die Lösung auf 300 *cm*<sup>3</sup> verdünnt.

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

Anderseits werden 18 g Jod durch Zusatz von 23 g Kaliumjodid und 30  $cm^3$  Wasser gelöst. In die alkalische Phenollösung wird diese Jodjodkaliumlösung allmählich eingerührt und hierauf das Gemisch ganz gelinde erwärmt. Es tritt gewöhnlich eine Braunfärbung ein, die aber auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge wieder verschwindet. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das überschüssige Jod durch Zusatz von starker wässriger schwefeliger Säure beseitigt, der Niederschlag abgesaugt und mit schwefeliger Säure und Wasser gut ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $70^\circ$ .

0·2524 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne  
 0·1793 g AgJ und 0·2353 g AgBr+AgCl, während  
 0·2524 g  $C_6H_3OBrClJ$  0·2508 g AgCl+AgBr hätten liefern sollen.  
 Gef.: 38·40% J;  
 Ber. für  $C_6H_3OBrClJ$ : 38·080% J.

### 2-Chlor-4-Brom-6-Jodanisol.

5 g 2-Chlor-4-Brom-6-Jodphenol werden in üblicher Weise mit Dimethylsulfat und 20% Kalilauge methyliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dünne, weiße Nadeln, die bei  $39^\circ$  schmelzen.

0·3293 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne  
 0·2243 g AgJ und 0·3074 g AgBr+AgCl, während  
 0·3293 g  $C_7H_5OClBrJ$  0·3142 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.  
 0·1549 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1079 g AgJ.  
 Gef.: 36·80% J, 9·20%  $OCH_3$ ;  
 Ber. für  $C_7H_5OClBrJ$ : 36·50% J, 8·90%  $OCH_3$ .

### Darstellung des 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (VII), ausgehend vom *o*-Chlorphenol.

In einer Flasche suspendiert man 20 g *o*-Chlorphenol in 5 l Wasser und gibt dazu eine Brombromkaliumlösung, die aus 200 g Bromkalium, 500  $cm^3$  Wasser und 70  $cm^3$  Brom hergestellt wurde. Die Flasche wird 5 Tage unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Der zuerst ausgefallene weiße Niederschlag wird allmählich gelb, indem ein drittes Bromatom unter Bildung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenolbroms (V) aufgenommen wird. Nach 5 Tagen wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet.

30 g der getrockneten Substanz wurden durch Eintragen in 100  $cm^3$  rauchender Salpetersäure zum *o*-Chlor-*o*-Bromchinon oxydiert. Man gießt in Wasser, krystallisiert das rohe Chinon aus Alkohol um und reduziert durch Kochen mit starker, wässriger

schwefeliger Säure zum 2-Chlor-6-Bromhydrochinon, welches letzteres mit Dimethylsulfat und Natronlauge den Dimethyläther liefert. Der 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther destilliert unter einem Druck von 747 mm bei 271 bis 273°.

6 g 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther werden in 20 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Die Lösung wird sodann auf Eisstücke gegossen, wobei ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 135°.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·609 mg Substanz lieferten 3·760 mg CO<sub>2</sub> und 0·57 mg H<sub>2</sub>O.
- II. 7·595 mg > > 0·5263 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 746 mm Druck.
- III. 3·871 mg > > 0·266 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 737 mm Druck,
- IV. 3·730 mg > > 1·276 mg Halogen.
- V. 0·2365 g > > nach Zeisel 0·3192 g AgJ.

0·4848 g lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·4620 g AgBr+AgCl, während 0·4848 g theoretisch 0·4707 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.

Gef.: I. 28·41% C, 1·76% H; II. 8·03% N; III. 7·87% N; IV. 34·21% Halogen; V. 17·83% OCH<sub>3</sub>;

ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClBr: 28·11% C, 1·77% H, 8·20% N, 33·78% Halogen, 18·17% OCH<sub>3</sub>.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers folgendes mit:

Die Substanz, aus Alkohol mit oder ohne Acetonzusatz durch langsames Abkühlen auskrystallisiert, gibt Tafeln des rhombischen Systems, anscheinend der bipyramidalen Klasse angehörig. Senkrecht auf die Tafelfläche steht die spitze Bissektrix  $\gamma$ , die Richtung des kleinsten Brechungsexponenten  $\alpha$  liegt im spitzen Rhombenwinkel der Tafeln.  $2E = 93^\circ$ ,  $\beta(\beta - \alpha) = 0\cdot0247$ .

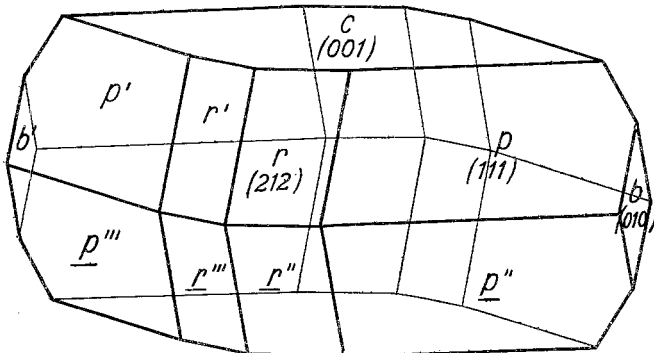


Fig. 1. 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

An der Begrenzung der Flächen nehmen außer der Basis  $c = (001)$  noch die Pyramiden  $p = 111$  und  $r = 212$  teil, nur mit kleinen Flächen ist das Pinakoid  $(010)$  entwickelt.

Die Krystalle erwiesen sich als isomorph mit den entsprechenden des Dichlor und der Dibromverbindung [(1) und (2)], eine zweite, monokline Modifikation wie bei der Dichlorverbindung wurde hingegen nicht beobachtet.

Auffallend ist, daß das Element  $p_0$  außerhalb derjenigen für die Dichlor- und Dibromverbindung fällt, was voraussetzen würde, daß isomorphe Mischungen keine lineare Funktion des Axenverhältnisses zeigen würden.

Um die Elemente vergleichen zu können, muß die Aufstellung gegen jene, die bei der ersten Messung der Dibromverbindung gewählt wurde, durch Vertauschung der  $b$ - und der  $c$ -Achse geändert werden, alsdann ergibt sich für:

Dichlorverbindung, ·

rhomb. Modifikation:  $a : b : c = 0.89446 : 1 : 1.61190$ ,  $p_0 = 1.80214$

Bromchlorverbindung  $a : b : c = 0.89439 : 1 : 1.61023$ ,  $p_0 = 1.80051$

Dibromverbindung  $a : b : c = 0.89116 : 1 : 1.60552$ ,  $p_0 = 1.80162$

Die optischen Verhältnisse sind fast genau dieselben, wie bei der Dichlorverbindung. Leider war es wegen der zahlreichen Mutterlaugeneinschlüsse und der teilweisen Löslichkeit in Wasser nicht möglich, eine Dichtenbestimmung behufs Berechnung der topischen Achsen vorzunehmen.

Die Winkelwerte schwanken jedoch bei den beiden Endgliedern so wenig, daß diese Abweichung noch innerhalb der Verschiedenheiten der Einzelmessungen liegt. In folgender Tabelle sind die berechneten Werte bei den drei Verbindungen zusammengestellt.

	Dichlorverbindung				Chlorbromverbindung			
	$\varphi$		$\rho$		$\varphi$		$\rho$	
111	48°	111 $\frac{1}{3}$ '	67°	31' 50''	48°	11' 33''	67°	30' 39''
212	65	54 23''	63	08 08	65	54 26	63	06 50
	Dibromverbindung							
	$\varphi$				$\rho$			
	48°	17' 06''		67°	29 $\frac{1}{2}$ '			
	65	59'		63	06' 09''			

Ein Unterschied gegen beide isomorphe ist sonst nur in der Ausbildung zu bemerken, indem die Chlorbromverbindung meist ausgesprochen tafelige Krystalle nach (001), besonders bei Acetonzusatz, zeigte, während bei den Endgliedern der pyramidale Typus überwog. Fig. 1 gibt ein idealisiertes Bild der ClBr-Verbindung. Die Kombinationsstreifung  $r:p$  findet sich auch hier.

## 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (IX).

8 g 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther werden mit 18 g Pyridin in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben etwa 30 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten. Man erkennt die beendigte Umsetzung daran, daß eine in Wasser gegossene Probe sich völlig klar löst. Ist das der Fall, so wird der Kolbeninhalt in das zeh- bis fünfzehnfache Volum Wasser gegossen und so lange mit 20prozentiger Kalilauge im Überschuß versetzt, bis die Fällung des roten Kalisalzes sich nicht weiter vermehrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge

<sup>1</sup> M. Kohn und R. Marberger, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., 1924, Abt. II b, 133. Bd., p. 656.

<sup>2</sup> M. Kohn und L. W. Guttman, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., 1924, Abt. II b, 133. Bd., p. 586.



nachgewaschen und sodann in überschüssige 20prozentige Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt auf dem Drahtnetz, bis das rote Kalisalz vollständig verschwunden und der 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther zu einem gelben Öl zusammengesmolzen ist. Unveränderte Fragmente des roten Kalisalzes dürfen nicht vorhanden sein. Beim Abkühlen erstarrt das Öl und überdies fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, trocknet im Vakuum und krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um. Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ . Die Analysen ergaben:

- I. 3·911 mg Substanz lieferten 3·730 mg  $\text{CO}_2$  und 0·60 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 11·449 mg » » 0·8958  $\text{cm}^3$  N bei  $20^{\circ}$  und 746 mm Druck.  
 III. 0·3646 g » » nach Zeisel 0·2694 g AgJ.

0·2852 g lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·2757 g  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ , während 0·2852 g theoretisch 0·2887 g  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$  hätten liefern sollen.

Gef.: I. 26·00% C, 1·70% H; II. 8·94% N; III. 9·76%  $\text{OCH}_3$ ;

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{BrCl}$ : 25·65% C, 1·23% H, 8·55% N, 9·47%  $\text{OCH}_3$ .

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers folgendes mit:

Die mir übergebenen Krystalle eigneten sich ohne Umkrystallisieren zur Messung. Es sind kurze, gelbe, monokline Prismen, die optische Achsenebene scheint parallel 010 zu liegen, die Richtung des größten Brechungsexponenten  $\gamma$

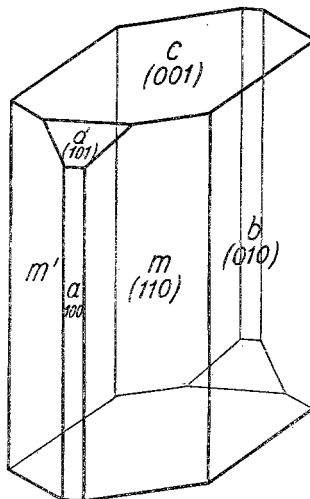


Fig. 2. 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther.

liegt sehr nahe der Kante (010):(101). Pleochroismus merklich,  $\alpha$  sehr hellgelb, bei sehr dünnen Krystallen farblos,  $\gamma$  stroh- bis kanariengelb. Doppelbrechung ziemlich stark.

Die Krystalle sind begrenzt von (110), (010), (001), (101) und sehr schmal (100), sie scheinen der prismatischen Klasse anzugehören.

Achsenverhältnis  $a:b:c$ : 1·13723:1:0·93586,  $\beta = 180 - \mu = 94^{\circ} 22' 9''$ .

Bst.	Symb.	Anz.	$\varphi$	$\rho$	Dichlorverbindung	
					$\varphi$	$\rho$
<i>b</i>	010	14	0° —	90° —	— —	— —
<i>a</i>	100	9	90 —	90 —	— —	— —
<i>c</i>	001	6	90 —	4 22·9'	90° —	3°59·6'
<i>d</i>	101	7	90 —	41 58 3	90 —	41 12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
<i>m</i>	110	27	41 19·5'	90 —	41 39 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	90 —

Auch hier ist eine sehr große Annäherung an die Werte für die Dichlorverbindung (siehe Kohn und Marberger l. c. 659) zu verzeichnen, die Messungen schwankten hier zwischen weiteren Grenzen, der Unterschied liegt aber weit außerhalb dieser Schwankungen. Eine Dichtebestimmung war leider auch hier nicht möglich.

Das Achsenverhältnis für die Dichlorverbindung ist

$$a:b:c = 1.12679:1:0.90567, \beta = 93^\circ 39.6'.$$

Die Krystalle der Chlorbromverbindung zeigten im Gegensatz zur Dichlorverbindung 001 vorwiegend gegen (101), wie Fig. 2 zeigt.

### Darstellung des 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (VII), ausgehend vom 2, 4-Dichlorphenol.

Phenol wird durch Chlorierung in Eisessiglösung nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann<sup>1</sup> in das 2, 4-Dichlorphenol, letzteres durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Form einer Brombromkaliumlösung in das 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VIII) umgewandelt. Durch die Oxydation des 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbroms mit rauchender Salpetersäure erhält man das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI).

Der ausgehend vom 2, 4-Dichlorphenol gewinnbare 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther ging bei der Destillation unter einem Druck von 774 *mm* bei 268 bis 272° über. Die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure ergab den 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

3·651 *mg* Substanz lieferten 0·275 *cm*<sup>3</sup> N bei 18° und 724 *mm* Druck.

Gef.: 8·41<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClBr: 8·20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 131°.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 46, 584 u. f. (1925).