

Halogenierungen von Chlorphenolen

XXV. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Julius Pfeifer

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

M. Kohn und G. Dömötör¹ haben in einer, im hiesigen Laboratorium ausgeführten, schon vor Jahresfrist veröffentlichten Arbeit über verschiedene neue, vom *p*-Chlorphenol, dem *o*-Chlorphenol, dem 2,4-Dichlorphenol und dem 2,6-Dichlorphenol sich herleitende neue Halogenphenole und deren Reaktionen Mitteilung gemacht.

Unsere Untersuchungen knüpfen an die von M. Kohn und G. Dömötör ausgeführte Arbeit an. Wir haben uns zunächst mit dem 2,3,4,6-Tetrachlorphenol beschäftigt. Das für unsere Versuche erforderliche Tetrachlorphenol haben wir uns durch Chlorieren des gewöhnlichen Trichlorphenols nach der Vorschrift von Barral und Grosfillex² in Gegenwart von Jod als Katalysator bereitet.

Wenn man das Tetrachlorphenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisen behandelt, so entsteht das 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol (1-Oxy-2,3,4,6-tetrachlor-5-brombenzol).

M. Kohn und A. Zandmann³ haben die gleiche Substanz einige Monate später als wir, allerdings auf einem umständlicheren Wege, im hiesigen Laboratorium dargestellt.

Das von uns erhaltene Tetrachlor-*m*-bromphenol zeigt denselben Schmelzpunkt wie die von M. Kohn und A. Zandmann dargestellte Substanz.

Das Tetrachlorphenol wurde mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und so das bereits von Biltz und Giese⁴ beschriebene Anisol dargestellt.

Da im hiesigen Laboratorium in mehreren Arbeiten festgestellt worden ist, daß sämtliche Brom- und Chlorbromanisole unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar sind, war es von vorneherein sicher, daß auch das Tetrachloranisole sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren lassen müssen. Das ist, wie wir uns überzeugt haben, tatsächlich der Fall und kann

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 208 (1926).

² Beilstein, VI. Bd., 4. Auflage: Barral und Grosfillex, Bl. [3], 27, 1175, 1176.

³ Monatshefte für Chemie, 47, 372 (1926).

⁴ Berichte, 37, 4015.

von uns als ein geeignetes, rasch durchführbares Verfahren zur Gewinnung des reinen 2, 3, 4, 6-Tetrachloranisols empfohlen werden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Tetrachloranisol zum Tetrachlor-5-nitroanisol nitriert, welches letzteres bei der Entmethylierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig das 1-Oxy-2, 3, 4, 6-tetrachlor-5-nitrobenzol ergibt.

Eine Reihe von Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren zur Ausführung gelangt sind, hatten die Umsetzungen des symmetrischen Dibromphenols behandelt. Es war daher wünschenswert, daß auch das 3, 5-Dichlorphenol genauer charakterisiert werde. Die Entdeckung des 3, 5-Dichlorphenols verdanken wir J. Blanksma.¹ Blanksma hat das 3, 5-Dichlorphenol durch die Diazotierung des symmetrischen Dichloranilins erhalten. Später haben dem symmetrischen Dichlorphenol Willstätter und Schudl² eine eingehende Untersuchung gewidmet.

Willstätter und Schudl haben das Verfahren zur Darstellung des 3, 5-Dichloranilins in präparativer Hinsicht gründlich durchgearbeitet und wesentlich verbessert.

Wir haben nach der Willstätter-Schudl'schen Vorschrift gearbeitet und ihre Angaben bestätigt gefunden, wiewohl wir nicht verschweigen dürfen, daß die Ausbeuten bei der Verarbeitung der Diazoniumverbindungen viel zu wünschen übrig ließen. Hinzufügen möchten wir noch, daß das 3, 5-Dichlorphenol auch unter atmosphärischem Druck ziemlich unzersetzt destilliert.

Daß das 3, 5-Dibromphenol unter Atmosphärendruck unzersetzt destilliert, haben bereits M. Kohn und A. Fink³ vor einigen Jahren beobachtet. Ebenso ist von M. Kohn und A. Zandmann⁴ vor kurzer Zeit mitgeteilt worden, daß das *m*-Chlor-*m*-bromphenol unter atmosphärischem Druck ebenfalls unzersetzt destilliert.

Es war demnach von vornherein sicher, daß auch das 3, 5-Dichlorphenol unzersetzt destillieren werde. Der Siedepunkt des 3, 5-Dichlorphenols ist, wie wir ermittelt haben, 234 bis 240°. Drei Atome Brom nimmt das symmetrische Dichlorphenol in Eisessiglösung leicht auf. Es entsteht das bereits von Blanksma⁵ erhaltene 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol vom Schmelzpunkt 189° und richtiger Zusammensetzung. Blanksma hatte den Schmelzpunkt seinerzeit mit 183° (vermutlich unkorrekt) gefunden. Durch Einwirkung von warmer, rauchender Salpetersäure wird das 3, 5-Dichlortribromphenol angegriffen. Das Oxydationsprodukt ist das 3, 5-Dichlor-2, 6-dibromchinon. Das gleiche Chinon hatten M. Kohn und G. Dömötör⁶

¹ Blanksma, Zentralblatt, 1908, I. Bd., 724.

² Berl. Ber., 51, 782 (1918).

³ Monatshefte für Chemie, 44, 183 (1923).

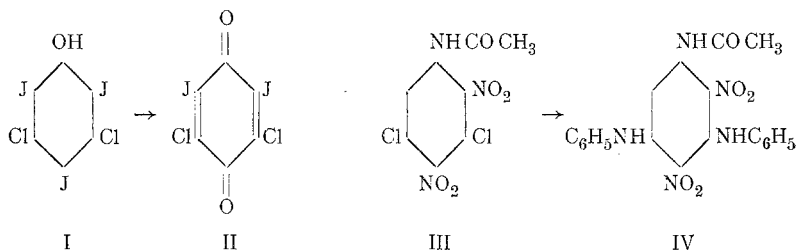
⁴ » » » 47, 268 (1926).

⁵ Blanksma, Zentralblatt, 1908, I, 724.

⁶ Monatshefte für Chemie, 47, 208 (1926).

im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenols mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

Das symmetrische Dichlorphenol nimmt in alkalischer Lösung leicht drei Atome Jod auf; es entsteht das 3,5-Dichlor-2,4,6-trijodphenol (I). Unser Trijoddichlorphenol wird durch rauchende Salpetersäure in das 2,6-Dijod-3,5-dichlorchinon (II) verwandelt. Da die Darstellung des symmetrischen Dichlorphenols über das 3,5-Dichloranilin führt, hat sich uns die Gelegenheit geboten, ein Nitroderivat des 3,5-Dichloracetanilids darzustellen. 3,5-Dichloracetanilid wird durch Nitrierung mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in ein Dinitroderivat übergeführt.



Wir haben in diesem Dinitroderivat die Stellung der beiden Nitrogruppen noch nicht besonders ermittelt. Es gehörte dies übrigens auch nicht direkt zum Gegenstande unserer Arbeit. Aber man wird mit größter Wahrscheinlichkeit und nach allen Analogien in dem 3,5-Dichlordinitroacetanilid (III) die Nitrogruppen in den Stellungen 2 und 4 annehmen müssen. Denn die Nitrierung der acetylierten Aniline hat gelehrt, daß stets die beiden Nitrogruppen die 2- und 4-Stellung zur Acetylamidogruppe aufsuchen. Es wäre gewiß schwer einzusehen, warum gerade hier die Para-Stellung zur Acetylamidogruppe unbesetzt geblieben sein sollte, zumal sie ja im vorliegenden Falle durch die Nachbarschaft der beiden Cl-Atome für den Eintritt einer Nitrogruppe besonders prädisponiert erscheinen muß.

Das Dichlordinitroacetanilid (III) wird beim Erwärmen mit Anilin ungemein leicht angegriffen. Man erhält nach der Beseitigung des überschüssigen Anilins eine prächtig rote, völlig halogenfreie Substanz der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5N_5$.

Es liegt somit das 1-Azetylamido-2,4-dinitro-3,5-dianilidobenzol vor (IV).

Darstellung des 2,3,4,6-Tetrachlorphenols.

Man bringt in eine 250 cm^3 fassende Absaugflasche 100 g reines käufliches Trichlorphenol, welches man mit 2.5 g Jod gut vermischt hat, und leitet solange bei 70° Chlorgas ein, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist. Die beste Ausbeute an reinem Tetrachlorphenol erhält man bei Einhaltung der folgenden Bedingungen: Man bringt die Flasche, welche das zu chlorierende Trichlorphenol enthält, in ein Glycerinbad und läßt die äußere Badtemperatur nie über 40° C. steigen. Nun beginnt man mit dem Einleiten von Chlor, welches aber zweckmäßig mit Luft oder Kohlensäure verdünnt ist. Sofort steigt die Temperatur. Das Glycerinbad

darf deshalb bloß mit einer Mikroflamme weiter erwärmt werden. Sollten sich die Wände durch die Reaktionswärme zu stark erhitzen, so kühlt man mit einem nassen Tuche ab. Nach beendeter Chlorierung, welche man durch die erfolgte Gewichtszunahme feststellt, — meist ist dazu das Einleiten von 4 Chlormolen erforderlich — wird das Produkt aus wenig konzentrierter Essigsäure umkrystallisiert. Fast weiße Krystalle vom Fp. 67 bis 69°.

2, 3, 4,6-Tetrachloranisol.

10 g reines Tetrachlorphenol wird in der üblichen Weise methyliert. Der Methyläther siedet bei 744 mm Druck von 266 bis 270° (unkorr.). Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 60°. Unter dem Mikroskope sieht man deutlich Prismen.

Die Analysen ergaben:

- I. 5·180 mg Substanz lieferten 6·495 mg CO₂ und 0·79 mg H₂O.
 II. 4·347 mg » » 2·516 mg Halogenen.

Gef.: I. 34·20% C, 1·70% H; II. 57·89% Cl.

Ber. für C₇H₄OCl₄: 34·17% C, 1·60% H, 57·71% Cl.

Biltz und Giese¹ geben den Fp. des Tetrachloranisols mit 64 bis 65° an.

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

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

Man trägt 8 g des gepulverten Tetrachloranisols in 60 g rauchende Salpetersäure ein, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Man gießt in kaltes Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Nadeln, die bei 58° schmelzen.

- I. 5·171 mg Substanz lieferten 5·550 mg CO₂ und 0·55 mg H₂O.
 II. 3·998 mg » » 0·154 cm N bei 19° und 723 mm.
 III. 4·040 mg » » 1·956 mg Halogenen.

Gef.: I. 29·28% C, 1·18% H; II. 4·28% N; III. 48·42% Cl.

Ber. für C₇H₃O₃NCl₄: 28·88% C, 1·03% H, 4·81% N, 48·76% Cl.

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

5 g des 2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-nitroanisols werden durch Erhitzen im Einschlißkolben mit 25 cm³ Eisessig und 18 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Das Nitrophenol wurde nach dem Trocknen im Vakuum aus Benzol umkrystallisiert. Es bildet kurze prismatische Nadeln, die bei 122° schmelzen.

¹ Berl. Ber., 37, 4013.

Die Analysen ergaben:

- I. 4·044 mg Substanz lieferten 0·180 cm³ N bei 19° und 723 mm.
 II. 4·144 mg » » 2·137 mg Halogen.
 Gef.: I. 4·95% N; II. 51·57% Cl.
 Ber. für C₆HO₃NCl₄: 5·06% N; 51·24% Cl.

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

20 g völlig trockenen Tetrachlorphenols werden in einer Porzellanschale, deren Ränder etwas angewärmt werden, mit einer Messerspitze Eisenpulver innig vermischt und dann die erforderliche Menge an Brom (etwas mehr als 1 Mol) allmählich hinzugefügt. Sobald die Reaktion im Gange ist, streut man wiederum ein wenig Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und fährt mit dem Zufügen des Broms fort. Da Feuchtigkeit die Reaktion verzögern, sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen der Ränder der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn die dreifache (der theoretisch erforderlichen) Menge an Brom schon zugefügt ist, gibt man noch etwas Eisenpulver dazu, rührt um und läßt einige Zeit stehen. Dann wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbad verdampft, die harte Masse eine halbe Stunde mit Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbade erhitzt, mit der Säure verrieben, abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, später mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Fp. 197°.

4·926 mg Substanz lieferten 4·175 mg CO₂ und 0·25 mg H₂O.

Gef.: 23·11% C, 0·56% H.

Berechnet für C₆HOCl₄Br; 23·17% C, 0·32% H.

M. Kohn und A. Zandmann¹ geben für ihr durch Chlorieren des *m*-Chlor-*m*-bromphenols darstellbares Tetrachlor-*m*-bromphenol den Fp. 195° an.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, über die Krystallform folgendes mitzuteilen:

Das mir übergebene graue Pulver wurde aus Benzol umkrystallisiert und dadurch gut ausgebildete, breit-nadelförmige, farblose bis hellbräunliche Krystalle von der Dichte 2·287 erhalten.

Durch die breiteste Fläche, welche als (100) aufgefaßt wurde, sieht man im konvergenten Lichte das Bild einer spitzen, positiven Bissektrix, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung, in welcher also α' liegt: 2 *E* mittels Bertrand'scher Linse gemessen, beträgt etwa 88·5°. Die Längsrichtung entspricht der Symmetrieachse. Die Doppelbrechung ist hoch, scheint aber geringer zu sein, als bei anderen Gliedern der Reihe.

Die Messungen ergaben, in Übereinstimmung mit der optischen Untersuchung, die Zugehörigkeit zur monoklin-prismatischen Klasse, eine große Verwandtschaft zeigt sich dabei mit dem 2.6. Cl-tribromphenol, weshalb auch die gleiche Aufstellung gewählt wurde.

¹ A. a. O.

Ausgebildet waren die Flächen (nach der Größe geordnet: c (001), e 201), a (100), i ($\bar{2}01$) (je 10 beobachtet), m (110 und p ($\bar{1}11$) annähernd im Gleichgewichte, bald die eine, bald die andere vorwiegend, erstere 10, letztere 9 mal beobachtet π ($\bar{3}35$) (6 mal) und o (111) (3 mal), q (011) 1 mal beobachtet an fünf Krystallen).

Aus den Messungen, die am Goldschmidt'schen Goniometer ausgeführt wurden und später ausführlicher publiziert werden sollen, ergibt sich das Achsenverhältnis

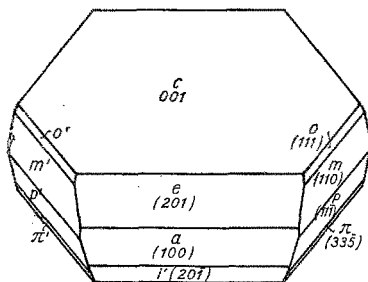


Fig. 1.

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

$a : b : c = 2.3615 : 1 : 3.09882$, $\beta = 180 - \mu = 108^\circ 57' 09''$. Topische Parameter $\chi : \psi : \omega = 6.3709 : 2.6978 : 8.3598$. Das Molekularvolumen ist bei Annahme des Molekulargewichtes 310.79 gleich 135.894. Die Dichte wurde mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung an ausgesucht reinen Krystallen bestimmt. Fig. 1 gibt ein idealisiertes Bild der Krystalle, die aber nach der b -Achse noch etwas mehr verlängert zu denken sind.

Das Achsenverhältnis bei 2.6 Cl-Tribromphenol ist $2.50853 : 1 : 3.16851$, $\beta = 109^\circ 43' 43''$, $\chi = 6.7149$, $\psi = 2.6768$, $\omega = 8.4814$, $D = 2.786$.

Darstellung des 2, 6-Dichlor-4-nitroanilins durch Chlorierung von p -Nitrilanilin.

Eine Lösung von 100 g Paranitrilanilin in 300 g Eisessig und 600 g konzentrierter Salzsäure bringt man in eine $1\frac{1}{2}$ l Saugflasche, von deren seitlichem Ansatz ein Rohr zum Abzug führt. Man entwickelt nach Gräbe aus 169 g Kaliumpermanganat und 987 cm³ Salzsäure (D 1.19) einen Chlorstrom (3.75 Mole), der vorteilhaft mit CO₂ verdünnt wird und leitet ihn in langsamem Tempo in die auf 0° abgekühlte Nitrilanilinlösung ein. Verbindungsstücke und Stopfen sind aus Kautschuk und werden sorgfältig mit Vaseline bestrichen, um sie vor der Einwirkung des Chlorgases zu schützen. Die Apparatur soll ganz trocken und mit Kollodium abgedichtet werden, damit keine Chlorverluste entstehen. Das Reaktionsgefäß wird während der Chlorierung geschüttelt und gut mit einer Kältemischung auf 0° gehalten. Nacheem die ganze Salzsäure zum Permanganat zugetropft ist, erhitzt man den Chlorgasentwicklungsapparat, bis das ganze Chlor entwichen ist, was an der verschwindenden Grünfärbung zuerkennen ist, und leitet später noch einige Zeit CO₂ durch den Apparat. Nun schüttet man den Inhalt des Chlorierungsgefäßes, in welchem bereits ein gelber Körper ausgefallen ist, in viel Wasser, saugt ab, wäscht gut und trocknet den Niederschlag bei Wasserbadtemperatur sehr vorsichtig in einer geräumigen Porzellanschale. Ein aus verdünntem Eisessig umkrystallisiertes Produkt zeigt den richtigen Schmelzpunkt des Dichlornitrilanilins (187°).

Willstätter und Schudl¹ empfehlen das Einleiten von Chlor bis zur theoretischen Gewichtszunahme. Wir haben uns bei wiederholten Bereitungen überzeugt, daß unter den eben geschilderten Bedingungen die Chlorierung eine vollständige ist.

¹ A. a. O.

3, 5-Dichlorphenol.

Die weitere Verarbeitung auf 3, 5-Dichlorphenol wird nach Willstädter und Schudl¹ vorgenommen. Siedepunkt des 3, 5-Dichlorphenols ist 234 bis 240° bei gewöhnlichem Druck.

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

In einem Kölbchen werden 20 g reinen 3, 5-Dichlorphenols in der fünffachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einem Gemisch von 20 cm³ Brom und 75 g Eisessig tropfenweise versetzt. Sobald die Bromlösung eingetragen ist, läßt man das Gemisch mehrere Stunden stehen. Dann wird in viel Wasser gegossen. Nach dem Absaugen wird der weiße Niederschlag im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Krystalle vom Schmelzpunkt 189°. Blankσμα² findet den Schmelzpunkt 183°. Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisierter Substanz entspricht der Theorie.

I. 4·040 mg Suastanz gaben 2·700 mg CO₂ und 0·07 mg H₂O;

II. 3·810 mg » » 2·961 mg Halogen.

Gef.: I. 18·23% C, 0·19% H; II. 77·72% Halogen.

Ber. für C₆HOC₂Br₃: 18·01% C, 0·25% H, 77·73% Halogen.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, diese Substanz krystallographisch zu messen und teilt darüber folgendes mit:

Die mir übergebene Substanz bestand aus biegsamen Fäden, die einer Messung nicht zugänglich waren. Nach Angabe aus Eisessig umkrystallisiert, wurden aber nicht solche wollige Aggregate erhalten, sondern kurze dicke Prismen, die, solange sie sich in Eisessigdampf befanden, wasserhell waren, dann aber (auch in Wasser) rasch trüb wurden.

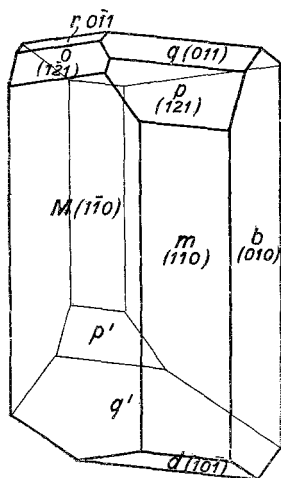


Fig. 2.

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

¹ A. a. O.

² Zentralblatt, 1908, I., 724.

Obwohl unter dem Polarisationsmikroskope eine Abweichung der Auslöschungsrichtung α' von der Längsrichtung nicht nachweisbar war, zeigten die goniometrischen Messungen, daß die Krystalle dem triklinen System angehören, und zwar mutmaßlich der pedialen Klasse, da die Flächen r (0 $\bar{1}1$) und o (0 $\bar{2}1$) nur auf der einen, als Oberseite aufgefaßten Krystallhälfte vorkommen, wie dies in der Figur auch angedeutet ist. Beobachtet wurden folgende Flächen:

b (010), m (110), M (1 $\bar{1}0$), d ($\bar{1}01$), q (011), r (0 $\bar{1}1$), p (121), o (1 $\bar{2}1$), v ($\bar{1}23$). Zwillinge nach b (010) scheinen vorzukommen, sind aber nicht sicher nachgewiesen.

Aus den Messungen, die anderwärts veröffentlicht werden sollen, wurden die Elemente $a : b : c = 0.47145 : 1 : 0.32873$, $\alpha = 86^\circ 44' 5''$, $\beta = 102^\circ 40' 48''$, $\gamma = 92^\circ 44' 10''$, $\lambda = (010) : (001) = 92^\circ 43' 46''$, $\mu = (100) : (001) = 77^\circ 26' 34''$, $\nu = (100) : (010) = 87^\circ 55' 38''$ berechnet. Diese Elemente sind natürlich nicht sehr genau, da die Verwitterung die Reflexe sehr bald verwischte.

Aus Benzol wurden bei ziemlich langsamem Verdunsten lange dünne Nadeln erhalten, die nur eine mangelhafte Messung zuließen; Endfläche wurde, wenn überhaupt, nur je eine beobachtet, so daß, wenn wir wegen der geraden Auslöschung (α' zur Längsrichtung parallel) monokline Symmetrie annehmen würden, sie der domatischen Klasse angehören sollten. Da aber auf der breitesten Fläche asymmetrische Ätzfiguren zu sehen waren, dürften auch diese Krystalle triklin sein. Weil sie eine Ähnlichkeit in den Winkeln mit der Parachlortetrabromverbindung, die als monoklin erkannt wurde, aufweisen, so wurde auch zur Vereinfachung der Rechnung bis auf weiteres Monosymmetrie angenommen.

Eine Beziehung mit 2, 6-Cl-Tribromphenol läßt sich hingegen nicht leicht erkennen; wenn auch einige Winkelähnlichkeiten auftreten, so sind dieselben doch mit den übrigen nicht in Einklang zu bringen.

Auch gegenüber der 2, 4, 6-Cl-3, 5 Br-Verbindung treten Unterschiede von einigen Graden auf, doch ist die Anlage ungefähr die gleiche.

Da die Messungen aber sehr schlecht sind und selbst Unterschiede über 1° aufweisen, so kann etwas Entscheidendes nicht gesagt werden, die hier angeführten Elemente können daher nur als vorläufige Annäherung gelten.

In gleicher Aufstellung wie das 2, 4, 6-Cl. 3, 5-Bromphenol berechnet sich das Achsenverhältnis $a : b : c = 2.1797 : 1 : 2.6740$, $\beta = 112^\circ 41' 5''$, $p_0 = c/a = 1.22677$. Die breiteste Fläche ist r ($\bar{1}01$), die übrigen Flächen der Orthodomazone sind c (001), h (102), t (201), a (100), eine Endfläche, die zur Rechnung verwendet wurde, entspräche q (122). Zwillinge nach r kommen vor.

Aus CCl_4 erhält man ebenfalls nadelförmige, nicht meßbare Krystalle; beim Verdunsten einer essigsäuren Lösung am Objektträger bilden sich neben den dickprismatischen, oben beschriebenen Krystallen auch gebogene, dünne Fäden.

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

20 g 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol werden in einem Weit-halskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20% iger Kalilauge übergossen und das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausgeschiedene, feste Methyläther wird abgesaugt, mit 10% iger warmer Kalilauge im Mörser verrieben, dann mit verdünnter Lauge und schließlich mit Wasser gründlich ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus 96% igem Alkohol erhält man dünne weiße Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen.

0.1731 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.0979 g AgJ.

Gef.. 7.47% OCH_3 .

Ber. für $C_7H_3OCl_2Br_3$: 7.49%.

Die Substanz destilliert unzersetzt bei 349 bis 350° (unkorr.) und 743 *mm* Druck.

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

10 *g* 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-dichlorphenol werden mit 40 *cm*³ 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. 3·298 *mg* Substanz lieferten 2·550 *mg* CO₂ und 0·014 *mg* H₂O;

II. 3·690 *mg* » » 2·730 *mg* Halogen.

Gef.: I. 21·10% C, 0·11% H; II. 68·94% Halogen.

Berechnet für C₆O₂Cl₂Br₂: 21·51% C, 0·00% H, 68·94% Halogen.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenol (I).

3·5 *g* (3 Mole) reinsten Ätzkalis werden in 20 *cm*³ Wasser gelöst, 15 *g* reinen 3, 5-Dichlorphenols eingetragen, auf 300 *cm*³ verdünnt und die Lösung filtriert. Andererseits werden in einem Kölbchen 23 *g* Jod in einer Mischung von 26 *g* Kaliumjodid und 25 *cm*³ Wasser gelöst und diese Jodlösung unter Umrühren in die alkalische Phenollösung eingetragen. Der entstehende Niederschlag wird unter ganz gelindem Erwärmen unter Zusatz von 20% iger Kalilauge gerade in Lösung gebracht. Dann wird die filtrierte Flüssigkeit mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure versetzt, die Fällung abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, dünne Nadeln, die sich bei 185° zersetzen und dann gegen 205° schmelzen.

I. 3·920 *mg* Substanz lieferten 1·950 *mg* CO₂ und 0·22 *mg* H₂O.

II. 3·233 *mg* » » 2·690 *mg* Halogen.

Gef.: 13·56% C, 0·63% H; II. 83·20% Halogen.

Berechnet für C₆HOCl₂J₃: 13·32% C, 0·18% H; 83·54% Halogen.

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

5 *g* 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenol werden im Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20% iger Kalilauge übergossen und 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt, der rohe Methyläther abgesaugt,

mit heißer, verdünnter Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße Nadeln, die bei 197° schmelzen. Die Ausbeute entspricht der Theorie.

I. 3·870 mg Substanz lieferten 2·160 mg CO_2 und 0·23 mg H_2O .

II. 4·352 mg » » 3·530 mg Halogenen.

III. 0·1503 g » » nach Zeisel 0·0652 g AgJ.

Gef.: I. 15·220% C, 0·660% H; II. 81·110% Halogen; III. 5·730% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{J}_3$: 15·140% C, 0·540% H, 81·420% Halogen, 5·590% OCH_3 .

3, 5-Dichlor-2, 6-dijodchinon (II.).

5 g des 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenols werden in 30 cm^3 eisgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen und nach vollständiger Lösung sofort auf Eis gegossen, das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne rote Blättchen, die gegen 240° unter Zersetzung schmelzen.

I. 3·944 mg Substanz lieferten 2·370 mg CO_2 und 0·06 H_2O .

II. 3·332 mg » » 2·537 mg Halogenen.

Gef.: 16·390% C, 0·0170% H; II. 76·140% Halogenen.

Berechnet für $\text{C}_6\text{O}_3\text{Cl}_2\text{J}_2$: 16·790% C, 0·000% H; 75·740% Halogenen.

Darstellung des 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dianilidobenzols (IV) ausgehend vom symmetrischen Dichloracetanilid.

5 g Dichloracetanilid werden in ein Gemisch von 100 g rauchender Salpetersäure und 25 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, wobei bereits in der Kälte klare Lösung erfolgt. Man gießt langsam auf Eis, das niedergeschlagene 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dichlorbenzol (III) wird abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Lange gelbliche Fäden, die bei 124 bis 125° schmelzen.

1·753 mg Substanz lieferten 0·2097 cm^3 N bei 19° und 744 mm Druck.

Gef.: 13·740% N.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_5$: 14·300% N.

4 g des 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dichlorbenzols werden in einem mit Steigrohr versehenem Weithalskolben mit 20 g Anilin zu einem feinen Brei verrührt und das Gemisch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird der Kolbeninhalt zum Zwecke der Beseitigung des überschüssigen Anilins in einer Reibschale mit verdünnter Essigsäure verrührt, der Niederschlag abgesaugt

und nach gründlichem Waschen aus konzentriertem Eisessig einigemale umkrystallisiert. Man erhält schöne rote Blättchen, die bei 235° schmelzen.

- I. 2·943 *mg* Substanz lieferten 6·331 *mg* CO₂ und 1·096 *mg* H₂O.
II. 3·813 *mg* > > 8·225 *mg* CO₂ und 1·52 *mg* H₂O.
III. 1·963 *mg* > > 0·2969 *cm*³ N bei 19° und 746 *mm*.
IV. 2·951 *mg* > > 0·440 *cm*³ N bei 19° und 746 *mm*.

Gef.: I, 58·67₀ C, 4·26₀ H; II, 58·83₀ C, 4·46₀ H; III, 17·23₀ N;
IV, 17·11₀ N.

Berechnet für C₂₀H₁₇N₅O₅: 58·94₀ C; 4·21₀ H, 17·20₀ N.
