

Über das 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol und das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenol

XXVI. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Fanny Rabinowitsch

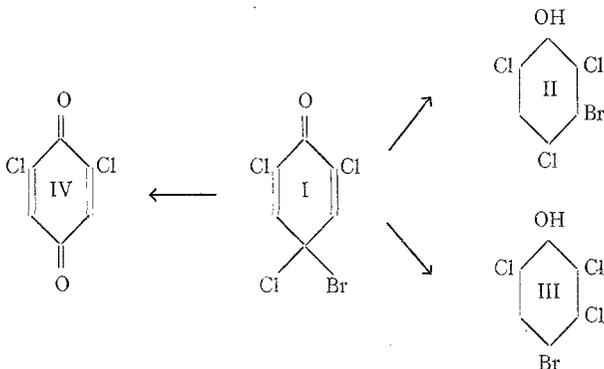
(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

Im Zusammenhange mit anderen Arbeiten, über deren Ergebnisse später berichtet werden wird, war eine Untersuchung des 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenols (II) und des 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenols (III) erforderlich. Eines dieser Halogenphenole (II oder III) könnte aus dem 2, 4, 6-Trichlorphenolbrom (einem Trichlorbromzyklohexadiënon) (I) durch Umlagerung hervorgehen.

Über die Ketobromierung des gewöhnlichen Trichlorphenols hat schon R. Benedikt¹ vor dreiundvierzig Jahren Mitteilung gemacht. Er hat in überschüssiger Salzsäure gelöstes Brom auf Trichlorphenol wirken lassen. Das Ketobromid (I) (Trichlorphenolbrom)



hat er mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Trichlorbromphenol, das auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 1-Oxy-3-Brom-2, 4, 6-Trichlorbenzol (II) oder das 1-Oxy-4-Brom-2, 3, 6-Trichlorbenzol (III) sein kann, umgelagert. Allerdings hat die Substanz, bei der die Frage nach ihrer Struktur (II oder III) bis zum heutigen Tage noch nicht entschieden worden ist, ihrem Entdecker bei der Analyse nur annähernd stimmende Zahlen, und zwar

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 235 u. f. (1883).

nur bei der Halogenbestimmung, geliefert. Auch der Schmelzpunkt ist von Benedikt nicht angegeben worden.

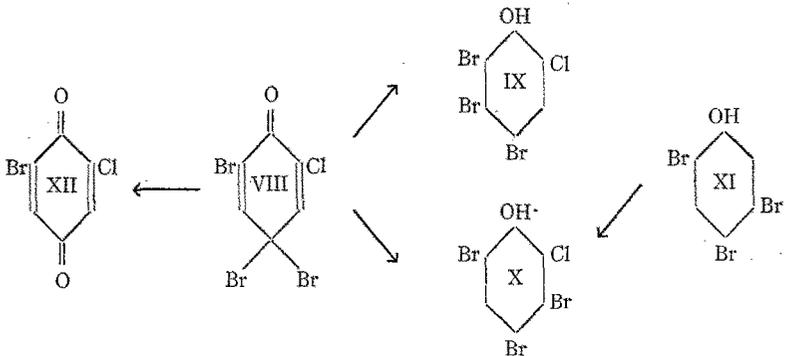
Das Trichlorphenolbrom (I) wird nach unseren Beobachtungen glatt gebildet, wenn man Trichlorphenol in Kalilauge löst, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure das Trichlorphenol ausfällt und auf das in fein verteilter Form ausgeschiedene Trichlorphenol eine Brombromkaliumlösung wirken läßt. Unter diesen Bedingungen ist meist schon nach 6 bis 7 Stunden die Bildung des Trichlorphenolbroms (I) erfolgt. Es muß sogar bemerkt werden, daß bei längerer Einwirkung der Brombromkaliumlösung Zersetzungen eintreten, in dem ölige Ausscheidungen sich bilden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Ketobromid (I) zum gewöhnlichen 2,6-Dichlorchinon (IV), vom richtigen Schmelzpunkte oxydiert. Schon beim Erhitzen des Ketobromids (I) auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure geht es in das Trichlorbromphenol (II oder III) über. Um zum analysenreinen Trichlorbromphenol zu gelangen, mußten wir schließlich die bereits mehrmals umkrystallisierte Substanz mit Kalilauge und Dimethylsulfat methylieren, den Methyläther der Destillation unterwerfen, wobei er von 285 bis 290° bei 754 *mm* Druck als weißes krystallinisch erstarrendes Produkt übergeht, und den destillierten Methyläther der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig unterwerfen. Unser Präparat schmilzt bei 76° (korr.), der Methyläther bei 64 bis 65°, das Benzoylderivat, bei 117° und die vollständige Analyse des Phenols, sowie die Analysen seines Methyläthers und des Benzoylderivates beweisen, daß unsere Methode völlig reines Trichlorbromphenol liefert. Daß das so darstellbare Trichlorbromphenol das 1-Oxy-3-Brom-2,4,6-Trichlorbenzol (II) ist, also bei der Umlagerung des Ketobromids das Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl getreten ist, war von vornherein zu erwarten; denn aus der Arbeit von M. Kohn und A. Rosenfeld¹ geht hervor, daß auch bei der Umlagerung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms zum 2,3,6-Tribrom-4-Chlorphenol ein Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl wandert.

Zur vollen Gewißheit wird jedoch diese Vermutung durch bisher unveröffentlichte Beobachtungen aus dem hiesigen Laboratorium. Es sind andere, die Frage nach der Struktur mit Sicherheit entscheidende Wege zur Darstellung des Trichlorbromphenols aufgefunden worden. Das so dargestellte 2,4,6-Trichlor-3-Bromphenol hat den Schmelzpunkt 74°, sein nicht destilliertes, sondern nur umkrystallisiertes Anisol den Fp. 61° und sein Benzoylderivat den Fp. 118°. Diese Beobachtungen stimmen mit den unseren befriedigend überein.

Bei der Durchsicht der Literatur haben wir allerdings gefunden, daß ein Trichlorbromphenol, dem ebenfalls die Struktur (II) zugeschrieben wird, bereits im Jahre 1913 von den Engländern

¹ Monatshefte für Chemie, 46, p. 109 u. f.

Die Umlagerung des erwähnten Ketobromids¹ durch Umschmelzen unter konzentrierter Schwefelsäure gibt ein neues Tribrom-*o*-Chlorphenol, welches auf Grund seiner Bildungsweise, je



nachdem das Bromatom die Stellung 3 oder 5 aufgesucht hat, entweder das 1-Oxy-2-Chlor-4, 5, 6-Tribrombenzol (IX) oder das 1-Oxy-2-Chlor-3, 4, 6-Tribrombenzol (X) sein kann.

Es erscheint von vornherein möglich, daß bei dieser Umlagerung ein Gemenge der beiden Isomeren gebildet wird.

Das reine 2-Chlor-3, 4, 6-Tribromphenol (X) und seine Derivate wurden übrigens bereits in der XXIV. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und J. Pfeifer beschrieben. Die Genannten haben das 2-Chlor-3, 4, 6-Tribromphenol durch Chlorierung des 3, 4, 6-Tribromphenols (XI) gewonnen.

Das Ketobromid (VIII) wird von rauchender Salpetersäure leicht angegriffen, wobei das in der Literatur bereits beschriebene 2-Chlor-6-Bromchinon² (XII) vom richtigen Schmelzpunkt und richtiger Zusammensetzung entsteht. Das Tribrom-*o*-Chloranisol ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar.

Trichlorphenolbrom (I).

(Trichlorbromzyklohexadienon.)

Man löst 60 g käuflichen Trichlorphenols mit 100 cm^3 20%iger Lauge und verdünnt in einer großen Flasche auf zirka 6 Liter. In einer anderen Flasche löst man 200 g Bromkalium in 500 cm^3 Wasser, fügt 70 cm^3 Brom hinzu und schüttelt bis zur völligen Lösung. Die alkalische Trichlorphenollösung fällt man durch Zusatz von 25 cm^3 konzentrierter Bromwasserstoffsäure und fügt sofort

¹ W. N. Lauer (Journ. Americ. chem. soc., 48, 442—451; Chem. Zentralblatt, 1926, I, 2682) hält Thieles Formulierung des Tribromphenolbroms für unrichtig.

² Ling. Soc., 61, 563.

unter kräftigem Schütteln die Brombromkaliumlösung hinzu. Unter häufigem Umschütteln läßt man das Gemisch etwa 7 Stunden stehen. Unterdessen wird der flockige Niederschlag, der anfangs rein weiß war, immer gelber. Vom Fortschritt dieser Veränderung überzeugt man sich von Zeit zu Zeit, indem man mit Hilfe eines Glasstabes eine kleine Menge des Niederschlages an die Luft bringt. Auch nach dem völligen Verdampfen des anhaftenden Broms muß die Probe deutlich gelb bleiben. Längeres Stehenlassen des Gemisches ist unbedingt zu vermeiden, weil die Reaktion leicht unter Bildung von öligen, dunkelroten Produkten weiter geht. Um der Belästigung durch entweichende Bromdämpfe nach Tunlichkeit zu entgehen, erfolgt die Trennung des Reaktionsproduktes von der überstehenden bromhaltigen Flüssigkeit am besten durch Abhebern der letzteren in der von M. Kohn und S. Sußmann¹ in diesem Laboratorium ausgearbeiteten Art. Das mit Wasser gut ausgewaschene Ketobromid wird auf Tontellern an der Luft getrocknet und ist zur weiteren Verarbeitung rein genug.

2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (II) und 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromanisol.

Hier genügt zur Umlagerung die bloße Erhitzung des Ketobromids (I) mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade. Das auf einem Tonteller getrocknete Ketobromid gibt man in einen vollständig trockenen, mit einem Steigrohr versehenen Weithalskolben, übergießt mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt auf einem lebhaft siedenden Wasserbade, bis die Substanz zu einem gelben Öle vollständig zusammengeschmolzen ist. Nun läßt man erkalten und bringt das Gemisch vorsichtig in ein Becherglas mit viel kaltem Wasser. Man saugt das zu einem Klumpen erstarrte Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Wasser nach, löst in Alkohol und gießt die alkoholische Lösung durch ein Faltenfilter unter fortwährendem Umrühren in viel kaltes Wasser. Man saugt neuerlich ab, löst das Rohprodukt in Kalilauge, verdünnt, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Um das Trichlorbromphenol analysenrein darzustellen, muß man es mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methylieren, den Methyläther destillieren und den letzteren wieder entmethylieren. Zum Zwecke der Darstellung des Anisols wird das Trichlorbromphenol in alkalischer Lösung in einer Stöpselflasche in der üblichen Weise methyliert. Unter fortwährender Kühlung schüttelt man die Flasche so lange, bis das ganze Dimethylsulfat verbraucht ist, saugt ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Dann unterwirft man das scharf getrocknete Produkt der Destillation, wobei es bei 285 bis 290° und 754 *mm* Druck übergeht. Das Anisol krystallisiert in langen

¹ XVIII. Mitteilung über Bromphenole, Monatshefte für Chemie, 46, p. 578 (1925).

prismatischen Nadeln aus verdünntem Alkohol und hat den Schmelzpunkt 64 bis 65° (korr.).

- I. 3·776 mg Substanz lieferten 4·006 mg CO₂ und 0·57 mg H₂O.
 II. 3·212 mg » » 2·057 mg Hal.
 III. 0·1101 g » » nach Zeisel 0·0898 g AgJ.
 IV. 0·236 g » » » » 0·1937 g AgJ.
 V. 0·2513 g » » » » 0·2047 g AgJ.¹

Gef.: 28·94⁰/₁₀ C; I. 1·69⁰/₁₀ H; II. 64·04⁰/₁₀ Hal.; III. 10·78⁰/₁₀ OCH₃;
 IV. 10·85⁰/₁₀ OCH₃; V. 10·77⁰/₁₀ OCH₃.

Ber. für C₇H₄Cl₃BrO: 28·94⁰/₁₀ C; 1·39⁰/₁₀ H; 64·16⁰/₁₀ Hal.; 10·68⁰/₁₀ OCH₃.

Die Entmethylierung führt man durch 2¹/₂ stündiges Kochen mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure durch. Man gießt in Wasser und saugt ab. Das entmethylierte Produkt muß in Kalilauge gelöst, nach dem Filtrieren wieder mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden, um es von etwa nicht verseiften Teilen des Anisols zu befreien. Endlich krystallisiert man das Phenol mehrmals aus verdünntem Eisessig, bis der Schmelzpunkt konstant wird. Es bildet eine wollige Masse. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man dünne Nadeln. Der Schmelzpunkt ist 76° (korr.).

- I. 3·640 mg Substanz lieferten 3·430 mg CO₂ und 0·35 mg H₂O.
 II. 0·2196 g » » nach Baubigny und Chavanne² 0·4842 g AgBr + AgCl, während 0·2196 g C₆H₂Cl₃BrO 0·491 g AgCl + AgBr hätten liefern sollen.

Gef.: I. 25·71⁰/₁₀ C; 1·07⁰/₁₀ H.

Ber. für C₆H₂Cl₃BrO: 26·07⁰/₁₀ C, 0·73⁰/₁₀ H.

Handelt es sich um die Gewinnung eines nicht völlig analysenreinen Phenols, aber für die spätere Verarbeitung doch brauchbaren Produktes, so genügt es, das rohe Phenol durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Benzoylderivat des Trichlorbromphenols.

3 g des umkrystallisierten Phenols werden durch Schütteln in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und Kali in das Benzoylderivat übergeführt. Das Benzoylderivat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 117°.

- I. 20·49 mg Substanz lieferten 30·625 mg CO₂ und 3·01 mg H₂O.
 II. 3·423 mg » » 5·09 mg CO₂ und 0·56 mg H₂O.

Gef.: I. 40·77⁰/₁₀ C; 1·68⁰/₁₀ H. II. 40·57⁰/₁₀ C, 1·83⁰/₁₀ H.

Ber. für C₁₃H₆Cl₃BrO₂: 41·03⁰/₁₀ C, 1·59⁰/₁₀ H.

¹ Zweite Bereitung.

² H. Emde, Chem. Zeitung (1911), 35, 450.

Das Benzoylderivat des auf anderem Wege gewonnenen Trichlorbromphenols¹ schmilzt bei 118°.

Oxydation des Ketobromids (I) mit rauchender Salpetersäure zum 2, 6-Dichlorchinon (IV).

In einem Kolben, in dem sich 60 cm^3 rauchender Salpetersäure befinden, bringt man vorsichtig in kleinen Anteilen und unter Schütteln 10 g Trichlorphenolbrom. Man erwärmt ganz gelinde, bis sich die Substanz gerade gelöst hat, schüttet das abgekühlte Gemisch vorsichtig auf Eis und saugt ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man goldgelbe Blättchen vom richtigen Schmelzpunkt (120°).

Trichlorbromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Trichlor-3-Brom-5-Nitrobenzol).

12 g gepulvertes Trichlorbromanisol gibt man allmählich in kleinen Anteilen in einen Kolben, in dem sich 100 cm^3 rauchender Salpetersäure befinden und erwärmt ganz gelinde, bis das Anisol sich eben in der Salpetersäure gelöst hat. Dann gießt man die abgekühlte Lösung vorsichtig unter Umrühren in ein Becherglas auf Eisstücke, läßt den Niederschlag absitzen und bringt ihn auf das Saugfilter. Das Nitroprodukt krystallisiert in weißen Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 74°.

- I. 3·592 mg Substanz lieferten 3·340 mg CO_2 und 0·46 mg H_2O .
 II. 3·559 mg » » 0·130 cm^3 N bei 732 mm Druck und 17°.
 III. 3·671 mg » » 2·048 mg Hal.
 IV. 0·1274 g » » nach Zeisel 0·0918 g AgJ.
 V. 0·2267 g » » » 0·1618 g AgJ.

Gef.: I. 25·36% C, 1·43% H; II. 4·14% N; III. 55·79% Hal.; IV. 9·52% OCH_3 ; V. 9·43% OCH_3 .

Ber. für $C_7H_3NCl_3BrO_3$: 25·06% C, 0·9% H, 4·18% N, 55·55% Hal. 9·25% OCH_3 .

Trichlorbromnitrophenol (1-Oxy-2, 4, 6-Trichlor-3-Brom-5-Nitrobenzol).

Man entmethyliert das Trichlorbromnitroanisol in der üblichen Weise durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure. Doch ist es hier nötig, 2 $\frac{1}{2}$ Stunden zu erhitzen. Man reinigt durch Lösen des Rohproduktes in Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäure. Die Substanz krystallisiert in blättrigen, bisweilen körnigen Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 131°.

¹ S. p. 348.

- I. 20·82 mg Substanz lieferten 17·08 mg CO₂ und 0·925 mg H₂O.
 II. 3·844 mg » » 0·143 cm³ N bei 745 mm Druck und 16°.
 III. 5·595 mg » » 0·25 cm³ N » 720 mm » » 20°.
 IV. 3·472 mg » » 2·003 mg Hal.

Gef.: I. 22·38⁰/₀ C, 0·50⁰/₀ H; II. 4·31⁰/₀ N; III. 4·93⁰/₀ N; IV. 57·69⁰/₀ Hal.

Ber. für C₆HNB₂Cl₃O₃: 22·41⁰/₀ C, 0·31⁰/₀ H, 4·36⁰/₀ N, 57·97⁰/₀ Hal.

2-Chlor-4, 6-Dibromphenol.

Eine Lösung von 45 g Kaliumbromid in 130 cm³ Wasser wird in einer Stöpselflasche mit 16 cm³ Brom (2 Mole) versetzt. Das Brom geht beim Umschwenken sofort in Lösung. Man fügt die so bereitete Bromlösung in kleinen Anteilen unter Umschütteln zu der in einer anderen Flasche befindlichen Suspension von 20 g (1 Mol) *o*-Chlorphenol in 400 cm³ Wasser. Man erhält dabei eine weiße, lockere Ausscheidung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenols. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht gut mit Wasser nach. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, dünne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 76° (korr.).

Garzino¹ beschreibt die Darstellung der gleichen Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene 2, 4-Dibromphenol.

2-Chlor-4, 6-Dibromanisol.

Das rohe Dibrom-*o*-Chlorphenol wird in alkalischer Lösung mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche methyliert. Schon nach einigen Minuten fällt der Methyläther krystallinisch aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad, wobei zu beachten ist, daß die über dem geschmolzenen Anisol stehende Flüssigkeit nach beendeter Erhitzung stark alkalisch reagieren muß. Sonst muß überschüssige Kalilauge zugesetzt werden. Nach dem Erkalten wird das unterdessen erstarrte Anisol abgesaugt, mit Wasser in der Reibschale verrieben, gut nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Dann unterwirft man es aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Die Substanz geht bei 759 mm nahezu ohne Verlauf zwischen 269 bis 272° (unkorr.) unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem schneeweißen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus 50⁰/₀igem Alkohol erhält man das reine Anisol vom Schmelzpunkt 75°.

¹ A. a. O.

I. 0·237 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1813 g AgJ.
 II. 0·1982 g » » » » 0·1509 g AgJ.

Gef.: I. 10·11% OCH₃; II. 10·06% OCH₃.

Ber. für C₇H₅Br₂ClO: 10·33% OCH₃.

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Doktor C. Hlawatsch folgendes mit:

Aus alkoholischer Lösung erhält man bei langsamem Abkühlen oder Verdunsten einige Zentimeter lange dünne, farblose Nadeln, welche in ihren Winkeln fast innerhalb der Fehlergrenzen mit dem 2,4,6-Tribromanisol übereinstimmen. (Vgl. Kohn und Fink, Monatshefte für Chemie, 44, 1923, p. 193; Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, II b, 132, 1923, p. 179.

Beobachtet wurden folgende Flächen *a* (001), *c* ($\bar{1}01$), *r* (101), *s* (100), *g* ($\bar{1}02$), *h* (103), *q* (011) und *o* (121). Flächenbenennung nach Jäger.

Letztere beiden Flächen waren meist ungleichmäßig entwickelt, so daß an einem Ende des Krystalls von diesen beiden Flächen nur je eine größer oder allein entwickelt war, und zwar bald *q*, bald *o* größer. (Vgl. Fig. 1.) Die Fläche *h* ist stets nur mit je einer Fläche beobachtet.

Es ist mithin wahrscheinlich, daß auch diese Verbindung der domatischen Klasse des monoklinen Systems angehört. An beiden Enden entwickelte Krystalle wurden nicht beobachtet. Spaltbarkeit ist vorhanden nach *b* (010) vollkommen, nach *c* ($\bar{1}01$) und *s* (100) etwas minder vollkommen, nach *a* (001) deutlich. Die optischen Verhältnisse wie bei den übrigen Gliedern der Verbindungsreihe: α in der Längsrichtung, ebenso die Achsenebene, auf einer Spaltfläche steht eine stumpfe Bissektrix fast senkrecht. Doppelbrechung mittelstark.

Aus den an zehn Krystallen vorgenommenen Messungen, welche, wie die übrigen, später im Zusammenhange veröffentlicht werden sollen, ergaben sich folgende Elemente: $a : b : c = 2\cdot04550 : 1 : 3\cdot20184$, $\beta = 92^\circ 35' 20''$.

Die Dichte wurde mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung zu 2·213 bestimmt, daraus berechnet sich bei dem Molekulargewicht 300·45 (Landolt-Börnstein'sche Tabelle, 2. Aufl. 0 = 16). Das Mol. Vol. 135·77 und die Top. Parameter $\chi = 5\cdot621$, $\varphi = 2\cdot748$, $w = 8\cdot799$.

Es scheint mithin die Cl-Verbindung mit der Bromverbindung vollkommen isomorph zu sein, so daß die Stellung des Cl, gegen die Bromatome ohne Einfluß ist. Die Spaltbarkeit scheint bei den einzelnen Gliedern graduell verschieden zu sein, so daß bald *a*, bald *c*, bald *r*, bald *s* eine bessere zeigt. Auch die Spaltbarkeit nach *b*, die bei allen Gliedern mindestens angedeutet ist, ist verschieden vollkommen.

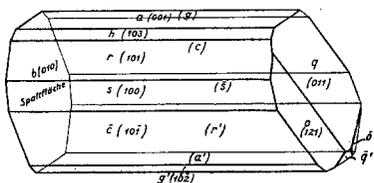


Fig. 1.

2-Chlor-4,6-Dibromanisol.

Herr Dr. Hlawatsch hatte auch die Güte, die Krystallform des 2,4,6-Trichloranisols zu untersuchen und teilt darüber mit:

Aus Alkohol auskrystallisiert:

Farblose, lange Nadeln, in der Längsrichtung liegt α , durch die jeweils horizontal liegende breitere Fläche sieht man entweder die optische Normale oder eine stumpfe Bisektrix, die spitze Bisektrix konnte leider nicht beobachtet werden, sie liegt in der Längsrichtung und dürfte einen nicht sehr kleinen Achsenwinkel aufweisen.

Aus dem Schmelzflusse erhält man Krystalle von analoger Orientierung, sie enden dann meist in Spitzen von variablem Winkel.

Die Messungen der aus Alkohol zuerst durch Abkühlen, dann durch langsames Verdunsten ausgeschiedenen Krystalle ergab deren Verwandtschaft mit Tribromanisol gleicher Stellung und den Zwischensubstitutionsprodukten von Brom und Jodanisol, also monokline, nach der Orthodomenzone gestreckte Krystalle, mit den Orthodomen a (001), c ($\bar{1}01$), g ($\bar{1}02$), r (101) und s (100), an den Enden der b -Achse waren bei den durch Verdunsten ausgeschiedenen Krystallen die Flächen q (011) und o (121) entwickelt; die durch Erkalten gebildeten zeigten schlecht ausgebildet meist nur die Fläche b (010) als Endung. Die eingehendere Veröffentlichung der Messungen erfolgt später im Zusammenhange mit anderen Gliedern derselben Reihe. Die Krystallklasse scheint die monoklin domatische zu sein, da q und o häufig an einem Ende nur mit einer Fläche ausgebildet sind. Es ist also die niedrigere Symmetrie auch für das Tribromanisol anzunehmen und nicht auf die Jodverbindungen beschränkt, wie Verfasser früher annahm.

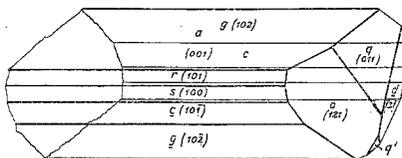


Fig. 2.

2, 4, 6-Trichloranisol.

Das Achsenverhältnis ist $a : b : c = 2.01105 : 1 : 3.19471$ $\beta = 92^\circ 58' 25''$.

D (mittels Thoulet'scher Lösung bestimmt: 1.640 Mol.-Gew. 211.41, daraus Mol.-Vol. 128.91, daraus berechnen sich die topischen Parameter

$$\chi : \psi : \omega = 5.4671 : 2.7186 : 8.6850.$$

Spaltbarkeit ist vollkommen nach r (101), etwas weniger gut nach a (001), durch Quergliederung noch angedeutet b (010), es war darum nicht möglich, die spitze Bisektrix zu beobachten.

Die Ausbildung des Krystalls zeigt Fig. 2, das linke Ende ist als Bruchfläche gedacht.

4, 6-Dibrom-2-Chlormononitroanisol (1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol oder 1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol) (V oder VI).

6 g des destillierten, gepulverten Dibrom-*o*-Chloranisols werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in 50 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen. Ist alles in Lösung gegangen, so wird die rot gefärbte Flüssigkeit auf Eis gegossen. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit Kochsalz versetzt. Der entstandene fleckige Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 73° .

I. 3·88 mg Substanz lieferten 0·127 cm³ N bei 730 mm Druck und 17°.
 II. 0·2768 g » » nach Zeisel 0·1892 g AgJ.

Gef.: I. 3·70% N; II. 9·03% OCH₃.

Ber. für C₇H₄NBr₂ClO₃: 4·05% N; 8·98% OCH₃.

4, 6-Dibrom-2-Chlor-3, 5-Dinitroanisol.

13 g destilliertes, gepulvertes Dibrom-*o*-Chloranisol werden bei gewöhnlicher Temperatur in 130 cm³ rauchender Salpetersäure, die sich in einem 500 cm³ fassenden weithalsigen Kolben befindet, langsam eingetragen. Nach kurzer Zeit hat sich alles mit hellroter Farbe klar gelöst. Sollte sich das Gemisch erwärmen, so kühlt man durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser. Dann trägt man unter Kühlung 70 bis 80 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig in Mengen von je zirka 20 cm³ in die Lösung ein. Vor dem jeweiligen Zufügen einer weiteren Menge muß sich das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Nach dem Eintragen von zirka 60 cm³ Schwefelsäure trübt sich die Lösung, und es beginnen sich feine Krystallnadeln auszuscheiden. Man fügt den Rest der Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Dann gießt man unter ständigem Umrühren auf Eis. Man läßt den Niederschlag absitzen, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Dinitroanisol in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°.

I. 20·395 g Substanz lieferten 15·995 mg CO₂ und 1·70 mg H₂O.

II. 4·680 mg » » 0·286 cm³ N bei 730 mm Druck und 16°.

III. 7·485 mg » » 0·50 cm³ N » 720 mm » » 20°.

IV. 3·548 mg » » 1·794 mg Hal.

V. 0·376 g » » nach Zeisel 0·2121 g AgJ.

Gef.: I. 21·40% C, 0·93% H; II. 6·93% N; III. 7·37% N; IV. 50·56% Hal.;
 V. 7·46% OCH₃.

Ber. für C₇H₃N₂Br₂ClO₅: 21·53% C, 0·77% H, 7·18% N, 50·03% Hal.,
 7·94% OCH₃.

4, 6-Dibrom-2-Chlor-3, 5-Dinitrophenol (VII).

5 g des reinen, trockenen Dibrom-*o*-Chlordinitroanisols werden in einem 100 cm³ fassenden Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 20 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann durch den Kühler, dessen Schliff man vorteilhaft mit sirupöser Phosphorsäure dichtet, 5 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht nun auf dem Drahtnetz 1½ Stunden, während welcher Zeit noch zweimal je 5 cm³ Bromwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 300 bis 400 cm³ Wasser, saugt den krystallinischen Niederschlag ab, löst in möglichst wenig Lauge unter Erwärmen, filtriert, säuert das Filtrat mit verdünnter

Schwefelsäure an und saugt das Dinitroprodukt ab. Das Dibrom-*o*-Chlordinitrophenol krystallisiert aus Alkohol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 180 bis 181°.

- I. 20·100 *mg* Substanz lieferten 14·085 *mg* CO₂ und 2·54 *mg* H₂O.
 II. 3·812 *mg* » » 2·650 *mg* CO₂ und 0·38 *mg* H₂O.
 III. 6·335 *mg* » » 0·412 *cm*³ N bei 720 *mm* Druck und 19°.
 IV. 3·558 *mg* » » 1·826 *mg* Hal.

Gef.: I. 19·12% C, 0·14% H; II. 18·97% C, 0·11% H; III. 7·2% N;
 IV. 51·32% Hal.

Ber. für C₆HN₂Br₂ClO₅: 19·14% C, 0·26% H, 7·44% N, 51·89% Hal.

4, 6-Dijod-2-Chlorphenol.

Man löst 3·5 *g* Ätznatron in 31 *cm*³ Wasser, fügt dann 5 *g* *o*-Chlorphenol (Kahlbaum) dazu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 200 *cm*³. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 20 *g* Jodkalium in 15 *cm*³ Wasser her und trägt 20 *g* Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 100 *cm*³ und versetzt die alkalische Chlorphenollösung unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man läßt 5 Minuten stehen, versetzt das Reaktionsgemisch mit überschüssiger wässriger, schwefliger Säure, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, mit Wasser aus und krystallisiert das rohe Dijod-*o*-Chlorphenol aus Alkohol um. Die Substanz krystallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Ausbeute aus 10 *g* *o*-Chlorphenol 25 *g* Dijod-*o*-Chlorphenol.

- I. 0·1587 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1955 *g* AgJ.
 II. 0·1292 *g* » » » » » » 0·1606 *g* AgJ.

Gef.: I. 66·59% J; II. 67·19% J.

Ber. für C₆H₃J₂ClO: 66·74% J.

4, 6-Dijod-2-Chloranisol.

Man löst das rohe Dijod-Chlorphenol in Kalilauge und methyliert es durch Schütteln mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise. Da die Reaktion unter Erwärmung vor sich geht, muß unter der Wasserleitung gut gekühlt werden. Das Methylierungsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten.

- I. 0·2984 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·3558 *g* AgJ.
 II. 0·1914 *g* » » » Zeisel 0·1095 *g* AgJ.

Gef.: I. 64·45% J; II. 7·56% OCH₃.

Ber. für C₇H₅J₂ClO: 64·36% J; 7·87% OCH₃.

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

Aus Alkohol erhält man auch aus wenig übersättigten Lösungen (durch Abgießen von der ersten Krystallausscheidung nach dem Abkühlen entstanden) sehr dünne, etwas spießige Krystalle, welche selten eine ungefähr senkrecht auf die Längsrichtung stehende Endfläche, meist schlecht reflektierend, beobachten ließen.

Die Auslöschungsrichtung a liegt parallel der Längsrichtung, wenig geneigt gegen die Normale einer Fläche der Längszone, und zwar in der zu derselben senkrechten Ebene (Symmetrieebene) steht die optische Normale; ungefähr senkrecht zu dieser Fläche scheint eine Spaltbarkeit zu gehen. Infolge der Dünne der Krystalle war eine Identifikation dieser Flächen mit den gemessenen nicht möglich, da die Flächen in der Breitenentwicklung abwechselten oder wenig verschieden waren.

Faßt man die Krystalle als monoklin auf, wie es die optischen Verhältnisse andeuten, so entspricht die Längszone den Orthodomen. Da die Endfläche, wenn sie überhaupt beobachtet wurde, aber nie genau im Zonenpol lag, sondern 1 bis 3° davon entfernt, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Krystalle in Wirklichkeit triklin sind. Zur Berechnung des Achsenverhältnisses $c:a = p_0 = 1.70416$ wurde die monokline Auffassung angenommen. Beobachtet wurden die Flächen a (100), c (001), d (101), j (104), k (108) und b (010).

Eine Ähnlichkeit ist entschieden vorhanden sowohl mit der 2 Cl, 4, 6 Br als mit der 2, 6 J 4 Cl-Verbindung. Doch liegt die Fläche mit der Poldistanz von etwa 58·5° bei der Jodverbindung im stumpfen Winkel, bei der Br-Verbindung im spitzen.

Hingegen tritt eine gewisse Winkelähnlichkeit der Orthodomenzone der Orthoverbindung mit der Prismenzone der Paraverbindung hervor (010) : (210) = 65°, 22·5° gegen (100) : (104) = 64°06 bei der ersteren. Es ist also entschieden eine Stellungsisomerie zu beobachten, wenn von zwei analogen Verbindungen, die untereinander kristallographische Verwandtschaft zeigen, ein Austausch einzelner (Halogen-)Atome stattfindet. Die auffallende Verschiedenheit in der Lage der Basis zum übrigen Komplex bei der Jod- und bei der gleichgestellten Br-Verbindung bedarf noch einer Aufklärung, die erst erfolgen kann, wenn es gelungen sein wird, bei der Jodverbindung prismatische Flächen zu beobachten. Zwillingsbildung nach einer Orthodomenfläche, anscheinend (100) wurde optisch erkannt, bei der Messung ergaben sich ebenfalls Andeutungen hierfür, welche aber nicht die Lage der Basis anders anzunehmen gestatteteten.

Dibrom-*o*-Chlorphenolbrom (Tribromchlorzyklohexadien) (VIII).

20 g *o*-Chlorphenol werden in einer Flasche, die zirka 6 l faßt und zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf bereitet man sich durch Eingießen von 70 cm³ Brom (zirka 9 Mole) in eine Lösung von 200 g Bromkalium in 500 cm³ Wasser eine Brombromkaliumlösung, die man auf einmal zur Chlorphenollösung zufügt. Anfangs fällt weißes Dibromchlorphenol aus, das durch die Aufnahme des dritten Bromatoms mit der Zeit sich in das gelbe Ketobromid umwandelt. Da durch überschüssiges Brom die Farbe des Niederschlages verdeckt ist, nimmt man zu ihrer Feststellung etwas Substanz mit einem Glasstabe heraus und prüft, ob sie auch nach dem Abdunsten des Broms gelb bleibt. Es genügt meist, wenn man die Flasche unter Umschütteln 5 bis 6 Tage stehen läßt. Man saugt das Ketobromid ab, wäscht, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist, und trocknet das dunkelgelbe Produkt auf einem Tonteller an der Luft. Eine Probe der trockenen Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in der Epruvette unter Abspaltung von Bromdämpfen.

Umlagerung des Dibromchlorphenolbroms (VIII) zum Tribrom-*o*-Chlorphenol (vermutlich einem Gemisch von IX und X).

Das auf dem Tonteller an der Luft getrocknete Ketobromid wird in einen weithalsigen Kolben gebracht, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetze unter ständigem Rühren so lange erhitzt, bis die Substanz gerade zu einem gelben Öle zusammengeschmolzen ist. Freies Brom darf dabei nicht entweichen. Man läßt dann erkalten, gießt die überstehende Schwefelsäure, die sich während der Reaktion zuerst grün und dann immer dunkler gefärbt hat, in kaltes Wasser ab, verreibt das inzwischen zu einem harten Kuchen erstarrte Umlagerungsprodukt unter Zusatz von Wasser in der Reibschale, wäscht mehrmals mit Wasser nach, löst dann in möglichst wenig heißem Alkohol auf und gießt die alkoholische Lösung unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Man saugt die Fällung ab, löst in 20%iger Lauge, verdünnt stark mit Wasser, gießt durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so behandelte abgesaugte Reaktionsprodukt ist noch immer stark verunreinigt. Man krystallisiert schließlich mehrmals aus Alkohol um. Filz dünner, wolliger Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

20·895 mg Substanz lieferten 14·730 mg CO₂ und 1·51 mg H₂O.

Gef.: 19·23% C, 0·8% H.

Ber. für C₆H₂Br₃ClO: 19·72% C, 0·55% H.

Der Methyläther siedet bei 320 bis 325° (unkorr.) unter einem Druck von 757 mm. Nadeln vom Fp. 87°. Die Analysen ergaben:

I. 20·925 mg Substanz lieferten 16·7 mg CO₂ und 2·39 mg H₂O.

II. 3·220 mg > > 2·348 mg Hal.

III. 0·2249 g > > nach Zeisel 0·1425 g AgJ.

IV. 0·239 g > > > > 0·1489 g AgJ.

Gef.: I. 21·77% C, 1·28% H; II. 72·92% Hal.; III. 8·37% OCH₃;
IV. 8·23% OCH₃.

Ber. für C₇H₄Br₃ClO: 22·16% C, 1·06% H, 72·56% Hal., 8·18% OCH₃.

Oxydation des Ketobromids (VIII) mit Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Bromchinon (XII).

20 g des rohen Ketobromids trägt man in Anteilen in 100 cm³ rauchender Salpetersäure ein und schüttelt so lange, bis alles gelöst ist. Dann gießt man auf Eis und läßt den Niederschlag absitzen. Man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Unter dem Mikroskop sieht man goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 113 bis 114°.

3·561 mg Substanz lieferten 1·867 mg Hal.

Gef.: 52·43% Hal.

Ber. für C₆H₂O₂ClBr: 52·11% Hal.