

Über halogenierte *o*-Anisidine

(XXX. Mitteilung über Bromphenole)

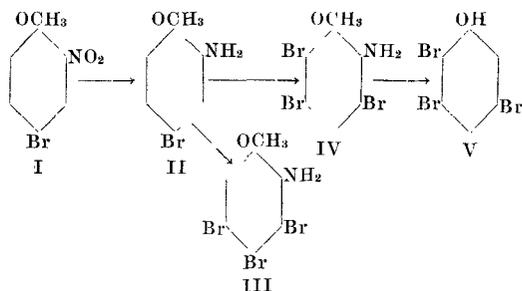
Von

Moritz Kohn und Regine Kramer

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

M. Kohn und H. Karlin¹ haben im verflossenen Jahre über Versuche berichtet, die sie angestellt haben, um zu einem das Brom in der *p*-Stellung zum Methoxyl enthaltenden Tribromanisidin, dem 1-Methoxy-2-Amino-3,4,5-Tribrombenzol (III), zu gelangen. Zu diesem Zwecke haben M. Kohn und H. Karlin als Ausgangsmaterial sich des *o*-Nitroanisols bedient. Durch Übergießen mit Brom wurde das 2-Nitro-4-Brom-anisol (I)



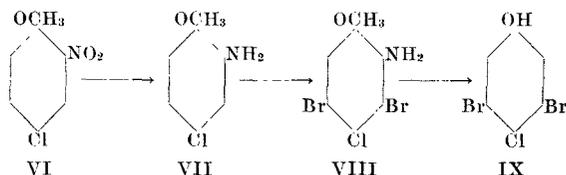
erhalten. Durch Reduktion des *o*-Nitro-*p*-Bromanisols (I) mit Zinn und Salzsäure wurde das zugehörige Bromanisidin (1-Methoxy-2-Amino-4-Brombenzol) (II) gewonnen, durch dessen Bromierung das ein Bromatom in der *p*-Stellung zum Methoxyl enthaltende Tribrom-*o*-Anisidin, das 1-Methoxy-2-Amino-3,4,5-Tribrombenzol (III), entstehen sollte.

M. Kohn und H. Karlin haben indes gezeigt, daß statt des genannten Körpers wiederum das auch durch direkte Bromierung des Anisidins entstehende Tribromanisidin (1-Methoxy-2-Amino-3,5,6-Tribrombenzol) (IV) gebildet wird. Denn durch Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege der Diazotierung und darauffolgende Entmethylierung des Anisols wurde auch hier ein Tribromphenol erhalten, welches mit dem von Bamberger und Kraus² entdeckten 2,3,5-Tribromphenol (V) identisch ist. Daher ist das ausgehend vom *o*-Nitroanisol darstellbare Tribromanisidin ebenfalls das 2-Amino-3,5,6-Tribrom-anisol (IV).

¹ Monatshefte f. Chemie 48, 613 f.² Berl. Ber. 39, 4251.

In der XXIX. Mitteilung über Bromphenole wurde diese interessante Umlagerung durch die Annahme erklärt, daß bei der Bromierung des Bromanisidins (1-Methoxy-2-Amino-4-Brombenzols) (II) das Bromatom aus der *p*-Stellung in die *o*-Stellung zum Methoxyl tritt.

Es erschien daher wichtig, zu prüfen, ob bei der Halogenierung anderer halogenierter Anisidine, ebenso wie in dem bereits studierten Fall, ein zum Methoxyl ursprünglich paraständiges Halogenatom in die *o*-Stellung zum Hydroxyl treten kann. Wir haben unsere darauf bezüglichen Versuche mit dem *p*-Chlor-*o*-Nitroanisol (VI)



ausgeführt. Letzteres kann auf folgendem Wege dargestellt werden: *p*-Chlorphenol wird durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Kalilauge in *p*-Chloranisol und dieses durch vorsichtige Nitrierung mit einem Gemisch von farbloser und rauchender Salpetersäure in das *p*-Chlor-*o*-Nitroanisol³ (VI) umgewandelt. Reverdin hat für den gleichen Zweck bloß rauchende Salpetersäure verwendet. Durch die Reduktion des Chlornitroanisols mit Zinn und Salzsäure wird das von Reverdin und Eckhard⁴ beschriebene Chlor-*o*-Anisidin (VII) (1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzol) erhalten. Die Bromierung des Chloranisidins verläuft in Eisessiglösung, wie wir gefunden haben, sehr glatt, unter Bildung eines Chlordibromanisidins. Letzteres ist, wie wir zeigen konnten, das normale Bromierungsprodukt, das 1-Methoxy-2-Amino-3, 5-Dibrom-4-Chlorbenzol (VIII). Eine Wanderung des Chloratoms aus der *p*-Stellung in die *o*-Stellung zum Methoxyl hat hier nicht stattgefunden. Um dies nachzuweisen, haben wir das Bromierungsprodukt (VIII) in stark schwefelsaurer alkoholischer Lösung diazotiert, die Diazolösung verkocht und ein Chlordibromanisol vom F.P. 79° isoliert, das bei der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig ein Chlordibromphenol (IX) vom F.P. 120° und dem Siedepunkt 317—319° (unkorr.) lieferte.

Das 4-Chlor-3, 5-Dibromphenol (IX) ist aber im hiesigen Laboratorium von M. Kohn und G. Dömötör⁵ vor zwei Jahren dargestellt worden. Das von den Genannten gewonnene *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol siedet nach ihren Angaben bei 320

³ Reverdin, Berl. Ber. 29, 2549.

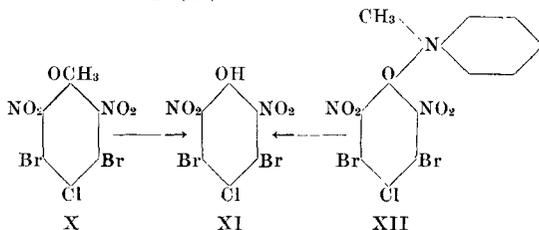
⁴ Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

⁵ Monatshefte f. Chemie 47, 207 f. (1926).

bis 321° und schmilzt bei 121°. Das Anisol schmilzt nach K o h n und D ö m ö t ö r bei 82°.

Es kann nach den erwähnten von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r vorliegenden Angaben kein Zweifel obwalten, daß unser Chlordibromphenol das 1-Oxy-3, 5-Dibrom-4-Chlorbenzol (IX) ist. Wir haben aber überdies, da wir im hiesigen Laboratorium von der Arbeit von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r noch ausreichende Mengen des von ihnen dargestellten *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenols (IX) vorgefunden hatten, aus letzterem ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 130—131° bereitet. Dieses Benzoylderivat stimmt seinem Schmelzpunkte nach mit dem aus unserem *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol dargestellten Benzoylderivate vom Schmelzpunkte 132° überein. Es ist also die Identität unserer Präparate mit denen von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r völlig sichergestellt.

Das von uns auf dem Wege der Diazotierung des Chlordibromanisidins (VIII) erhaltene Chlordibromanisols haben wir mit Salpeter-Schwefelsäure zum Dinitroprodukt nitriert. Dieses Chlordibromdinitroansol (X)

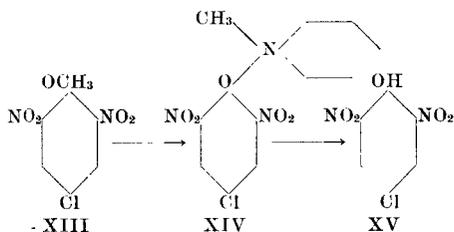


hatten seinerzeit M. K o h n und G. D ö m ö t ö r⁶ durch Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig entmethyliert und dabei das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrophenol (XI) erhalten. Wir haben, um den Identitätsnachweis unseres *p*-Chlordibromanisols mit der Verbindung von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r noch weiter zu vervollständigen, unser Nitrierungsprodukt nicht wie M. K o h n und G. D ö m ö t ö r mit Bromwasserstoff-Eisessig, sondern mit Pyridin behandelt, weil wir gleichzeitig auch prüfen wollten, ob das in früheren Arbeiten von M. K o h n und seinen Mitarbeitern verwendete Entmethylierungsverfahren durch Einwirkung von Pyridin auf Di- und Trinitroanisole auch in diesem Falle durchführbar ist. Das Nitrierungsprodukt (X) wird beim Erhitzen mit Pyridin rasch angegriffen unter Bildung von XII und man erhält beim Ansäuern eine kristallinische Ausscheidung, welche nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther den F.P. 147° zeigt. M. K o h n und G. D ö m ö t ö r geben für ihr Chlordibromdinitrophenol den F.P. 149° an. Die Addition des Pyridins hat sich somit auch hier in der erwarteten Weise abgespielt, indem das *N*-Methyl-Pyridiniumsalz des Chlordibromdinitrophenols (XII)

⁶ A. a. O.

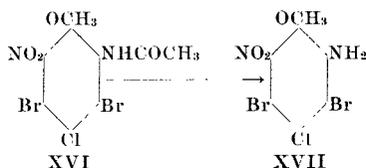
gebildet wird, aus dem beim Ansäuern das freie Chlordibromdinitrophenol (XI) abgeschieden wird.

Wir haben, da wir ehemals *p*-Chloranisol für die im vorangehenden bereits beschriebenen Versuche uns bereiten mußten, das *p*-Chloranisol durch Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure in das 4-Chlor-2, 6-Dinitroanisol (XIII) umgewandelt. K ö r n e r ⁷ hat die gleiche Verbindung aus dem 2, 6-Dinitro-4-Chlorphenol-silber durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt. Unsere Substanz zeigt den F. P. 64°, während K ö r n e r für sein *p*-Chlordinitroanisol den F. P. 65·4° angibt. Wir haben die Einwirkung von Pyridin auf das *p*-Chlordinitroanisol (XIII) vorgenommen. Denn es erschien uns von Interesse, auch bei einem weniger stark mit Substituenten beladenen Dinitrokörper den Vorgang zu untersuchen und dadurch festzustellen, wie weit die Grenzen der Anwendbarkeit der von M. K o h n und seinen Mitarbeitern bei Di- und Trinitroäthern beobachteten Pyridinreaktion reichen. Auch im vorliegenden Falle vollzieht sich die Umsetzung mit Pyridin ganz glatt in der erwähnten Weise. Das *p*-Chlordinitroanisol (XIII)



wird, wie wir festgestellt haben, von Pyridin in der Hitze leicht angegriffen und man erhält nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung des *N*-Methyl-Pyridiniumsalzes des *p*-Chlordinitrophenols (XIV) das freie *p*-Chlordinitrophenol (XV) vom F. P. 79°, während die Angaben des Schrifttums 80·5°, 81°, 81·5° bis 82° ⁸ sind.

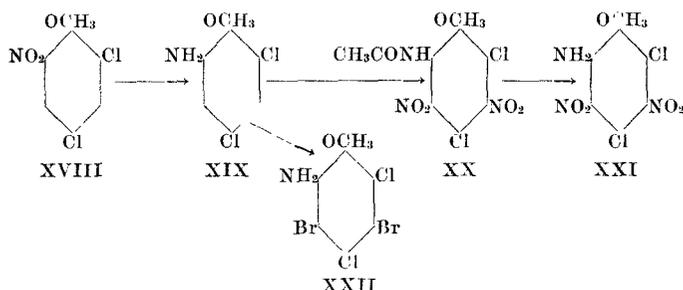
Zur Charakterisierung des *p*-Chlordibromanisidins (VIII) mag noch bemerkt werden, daß sein Acetylderivat durch Salpeter-Schwefelsäure zu 3, 5-Dibrom-4-Chlor-6-Nitro-2-Aminoacetanilid (XVI) nitrirt werden kann. Letzteres wird unter Anwendung konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entacetyliert und liefert das erwartete Chlordibromnitro-*o*-Anisidin (1-Methoxy-2-Amino-3, 5-Dibrom-4-Chlor-6-Nitrobenzol (XVII).



⁷ Gazz. chim. ital. 4, 396.

⁸ Beilstein, VI, 260.

Außer dem *p*-Chloranisidin haben wir zum Gegenstande unserer Untersuchung auch das 2, 4-Dichloranisidin (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) (XIX)



gemacht. Die analoge Bromverbindung, das 1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Aminobenzol hat *Staedel*⁹ vor vielen Jahren durch Reduktion des Dibromnitroanisols (1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Nitrobenzols) mit Zinn und Salzsäure dargestellt und als eine ölige Flüssigkeit beschrieben. Um das Dichloranisidin (XIX) (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) zu erhalten, haben wir Phenol nach den Angaben von *M. Kohn* und *S. Sußmann*¹⁰ durch Chlorierung in kalter Eisessiglösung mit 2 Molen Chlor in das 2, 4-Dichlorphenol umgewandelt. Das 2, 4-Dichlorphenol wurde mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert und der Methyläther mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure nitriert. Das rohe 2, 4-Dichlor-6-nitroanisole (XVIII) wurde durch Extrahieren mit Kalilauge von alkalilöslichen Anteilen befreit und hat nach dem Umkristallisieren den F. P. 42° gezeigt.

*Hugouneq*¹¹ hat gleichfalls rauchende Salpetersäure für die Nitrierung des Dichloranisols benutzt und gibt für sein Dichlornitroanisole den F. P. 44° an. Wir haben uns auch überzeugt, daß unser Dichlornitroanisole bei der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig das 2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol vom F. P. 124° ergibt. Das 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisole (XVIII) wurde durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das ölige, bisher unbekannte Dichloranisidin (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) (XIX) übergeführt. Durch Kochen des Dichloranisidins mit Essigsäureanhydrid erhält man das 2, 4-Dichloracetanisidid vom F. P. 72°. Das Acetyl-derivat ist, wie wir gefunden haben, durch Salpeter-Schwefelsäure gut nitrierbar und das so gewinnbare Dinitroprodukt liefert bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$ entscheiden. Dieses 2, 4-Dichlordinitroacetanisidid (XX) vom F. P. 219° spaltet bei gemäßigter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe ab und man erhält das 2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Aminoanisole (XXI) vom F. P. 135°.

⁹ *Annalen* 217, 63.

¹⁰ *Monatshefte f. Chemie* 46, 575 f. (1925).

¹¹ *Ann. chim.* (6), 20, 517.

In Eisessiglösung nimmt das 2, 4-Dichloranisidin (XIX) leicht Brom auf. Das abgesaugte, rohe Bromierungsprodukt wird beim Kochen mit Wasser zu einem Öl verflüssigt. Das kristallinisch erstarrte Öl läßt sich aus wäßrigem Alkohol sowie aus Ligroin umkristallisieren. Aus beiden Lösungsmitteln wird eine Substanz von F.P. 83° erhalten, deren Analysen beweisen, daß ein Dichlordibromanisidin, das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dibrom-6-Aminobenzol (XXII) vorliegt. Der niedrige Schmelzpunkt ist bei einem so hoch halogenierten Körper besonders auffallend.

Es ist beabsichtigt, das Dichlordibromanisidin, welches ein leicht zugänglicher Körper ist, zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen.

Darstellung des 4-Chlor-2-Nitroanisols (VI), ausgehend vom *p*-Chlorphenol.

50 g des käuflichen, reinen *p*-Chlorphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und unter Kühlung geschüttelt. Dann wird das Gemisch in einem Weithalskolben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Die Reaktion muß nach Beendigung der Methylierung stark alkalisch sein, widrigenfalls muß frische Lauge zugegeben und neuerlich erhitzt werden. Nach dem Erkalten zieht man mit Äther aus und destilliert den Äther ab. Der Rückstand geht zum größten Teil bei 193—197° (unkorr.) über.

Beilstein und Kurbatow¹² geben den Siedepunkt 198—202°, Peratoner und Ortoleva¹³ den Siedepunkt 197.7° an.

25 g des so bereiteten, reinen *p*-Chloranisols werden mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure, die aus einem Gemisch gleicher Volumsmengen rauchender und farbloser Salpetersäure besteht, in kleinen Anteilen unter Kühlung versetzt. Nachdem mehr als die Hälfte der Salpetersäure zugefügt wurde, scheidet sich ein festes Produkt aus. Man gibt den Rest der Salpetersäure hinzu, läßt fünf Minuten stehen, gießt in viel Wasser, saugt ab, extrahiert nachher zwei- bis dreimal mit heißer, 3%iger Kalilauge, um die alkalilöslichen Anteile zu entfernen, saugt wieder ab und kristallisiert aus Alkohol um. Lichtgelbe Kristalle vom F. P. 96°¹⁴. Reverdin gibt den F. P. 98° an.

Reduktion des 4-Chlor-2-Nitroanisols (VI) zum 4-Chlor-2-Aminoanisol (VII).

25 g trockenen, umkristallisierten 4-Chlor-2-Nitroanisols verreibt man mit 30 g fein geschnittenen Zinns und übergießt

¹² Ann. 176, 30.

¹³ Gazz. chim. ital. 28, I, 226.

¹⁴ Reverdin, Berl. Ber. 29, 2599; Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

mit 120 cm^3 konzentrierter Salzsäure. Man verbindet den Kolben sofort mit einem nicht zu engen Steigrohr und schüttelt kräftig. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und gerät schließlich ins Aufsieden. Wenn die Reaktion heftiger wird, muß abgekühlt werden, um zu vermeiden, daß ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wird. Es scheidet sich das Zinn-doppelsalz des 4-Chlor-2-Aminoanisols aus. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion erwärmt man eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der festen Substanz in heißem Wasser sich völlig klar auflöst. Der Kolbeninhalt wird dann mit 100 cm^3 Wasser verdünnt (wenn möglich durch Abgießen das unangegriffene Zinn entfernen). Dann gibt man, um das Chloranisidin in Freiheit zu setzen, unter Kühlung überschüssiges Ätzkali in Form einer 50%igen Lösung zu. In die stark alkalische Lösung wird ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet. In der Vorlage sammelt sich eine weiße, ölige Flüssigkeit. Das Öl erstarrt bald kristallinisch. Man saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. F., P. 82°¹⁵.

Chlordibrom-*o*-Anisidin (VIII). 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisol.

20 g des durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten μ -Chlor-*o*-Anisidins (1 Mol) löst man in möglichst wenig Eisessig in einem Weithalskolben und versetzt unter Kühlung mit der theoretischen Menge Brom (2 Mole) in kleinen Anteilen. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein fester Körper aus. Man läßt völlig erkalten, saugt den Niederschlag auf einem trockenen Saugfilter ab und wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach. Es muß jede Berührung mit Wasser beim Absaugen des Rohproduktes peinlichst vermieden werden, da die noch nicht gereinigte Substanz mit Wasser sofort eine Schwarzfärbung gibt. Der aus konzentriertem Alkohol unkristallisierte Körper vom F. P. 113° ist schwach lila gefärbt und läßt bei mikroskopischer Betrachtung prismatische Nadeln erkennen.

Die Analysen ergaben:

- I. 5·406 mg Substanz lieferten 5·380 mg CO₂ u. 0·96 mg H₂O.
 II. 5·060 mg „ „ 0·213 cm^3 N bei 18° u. 736 mm.
 III. 0·1969 g „ „ nach Zeisel 0·1472 g AgJ.
 IV. 0·3204 g „ „ Baubigny und Chavanne 0·5392 g AgBr +
 + AgCl, während sich für 0·3204 g C₇H₆ONClBr₂ 0·5273 g Halogensilber berechnen.
 Gef.: I. 27·14% C. 1·98% H; II. 4·78% N; III. 9·87% OCH₃.
 Ber. für C₇H₆ONClBr₂: 26·64% C, 1·91% H, 4·44% N, 9·83% OCH₃.

4-Chlor-3, 5-Dibromanisol aus 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisol (VIII).

100 g des gut gepulverten 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisols werden in einen Runkolben mit langem, schmalem Hals

¹⁵ Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

eingetragen und mit 570 cm^3 Alkohol übergossen. Nun gibt man in kleinen Anteilen 100 g konzentrierter Schwefelsäure hinzu unter Schütteln und zeitweiligem Abkühlen. Dann wird die theoretisch berechnete Menge fein gepulverten Natriumnitrits (mit einem 10%igem Überschuß) in kleinen Anteilen innerhalb einer Stunde eingetragen. Man schüttelt darauf kräftig eine Stunde lang, bis ein deutlicher Aldehydgeruch auftritt. Zur Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazverbindung erhitzt man zwei Stunden unter Rückfluß auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die klar gewordene, rot gefärbte Lösung in Wasser, wobei ein ziegelroter Niederschlag ausfällt, den man absaugt, mit Wasser gut nachwäscht und scharf trocknet. Zum Zweck der Reinigung wird das Rohprodukt zweimal destilliert. Die zu einer festen, weißen Masse erstarrende Hauptfraktion geht um 296° herum bei einem Druck von 748 mm über. Man kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 79°.

I. 0·3838 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·3092 g AgJ.

II. 0·3657 g " " " Baubigny und Chavanne 0·6367 g AgBr +
+ AgCl, während sich für $C_7H_5OClBr_2$ 0·6319 g Halogensilber berechnen.

Gef.: 10·64% OCH_3 ;

Ber. für $C_7H_5OClBr_2$: 10·33% COH_3 .

M. K o h n und G. D ö m ö t ö r¹⁶ geben den F. P. 82° an.

4-Chlor-3, 5-Dibromphenol (IX).

5 g des destillierten 4-Chlor-3, 5-Dibromanisols werden in einem Einschliffkolben in 20 cm^3 Eisessig gelöst und mit 10 cm^3 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt 4—5 Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde einige Kubikzentimeter rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach beendigter Reaktion wird die Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Man saugt ab, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und unterwirft den Körper einer Destillation. Der Hauptanteil geht bei 317—319° und einem Druck von 759 mm über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen, weißen Masse. Man kristallisiert aus Petroläther um. F. P. 118°.

M. K o h n und G. D ö m ö t ö r geben den F. P. 121° an.

0·1161 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·2036 g AgBr +
+ AgCl, während sich für 0·1161 g $C_6H_3OClBr_2$ 0·2104 g AgBr + AgCl berechnen.

Benzoylderivat des 4-Chlor-3, 5-Dibromphenols.

5 g des umkristallisierten 4-Chlor-3, 5-Dibromphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20%iger Kalilauge übergossen und so lange ge-

¹⁶ Monatshefte f. Chemie 47, 207 f. (1926).

schüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt nachher ab und kristallisiert aus Alkohol um. Feine, dünne Nadeln vom F. P. 132°.

I. 4·938 mg Substanz lieferten 7·320 mg CO₂ u. 0·91 mg H₂O
 II. 0·2668 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·3579 g AgBr +
 + AgCl, während sich für 0·2668 g C₁₃H₇O₂ClBr₂ 0·3547 g Halogensilber berechnen.

Gef.: 40·43% C, 2·06 H.

Ber. für C₁₃H₇O₂ClBr₂: 39·96% C, 1·80% H.

Aus dem im Laboratorium noch vorhandenen, von M. Kohn und G. Dömötör¹⁷ dargestellten *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol haben wir ein Benzoylderivat vom F. P. 130° bereitet. Dieses Benzoylderivat stimmt seinem Schmelzpunkte nach mit dem aus unserem *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol dargestellten Benzoylderivate überein.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisol (X).

5 g destillierten, fein gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibromanisols werden in kleinen Portionen in 60 cm³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung werden 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zugefügt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt drei Minuten stehen, gießt in Eiswasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um, wobei weiße Nadeln erhalten werden.

Entmethylierung des 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisols (X) durch Einwirkung von Pyridin zum 1-Oxy-4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol (XI).

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit überschüssigem Pyridin übergossen und 5–10 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Nach beendeter Reaktion gießt man in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt stehen, saugt nachher den gelben, kristallinen Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert aus Benzol-Petroläther um. F. P. 146–147°. M. Kohn und G. Dömötör¹⁸ geben für ihr durch Entmethylierung mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig gewonnenes Chlordibromdinitrophenol den F. P. 149° an.

4-Chlor-2, 6-Dinitroanisol (XIII) aus *p*-Chloranisol.

10 g *p*-Chloranisols werden in 20 cm³ rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Zur

¹⁷ A. a. O.

¹⁸ A. a. O.

Lösung fügt man 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und zuletzt 10 cm^3 rauchender Salpetersäure hinzu. Das Nitrierungsgemisch wird auf Eis gegossen. Man läßt es zwei Stunden stehen, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 64°.

K ö r n e r¹⁹ gibt für die gleiche Verbindung, die er aus dem 2, 6-Dinitro-4-Chlorphenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl gewonnen hat, den F. P. 65·4° an.

Entmethylierung des 4-Chlor-2, 6-Dinitroanisols (XIII) durch Einwirkung von Pyridin.

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der vierfachen Gewichtsmenge Pyridin übergossen und 15–20 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Die Reaktion ist dann beendet, wenn eine in Wasser gegessene Probe eine klare Lösung gibt. In diesem Falle gießt man alles in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt einige Stunden stehen, saugt den gelben Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert schließlich aus Ligroin und wenig Petroläther. Gelbe, lange Nadeln vom F. P. 79°.

Die Angaben des Schrifttums sind 80·5°, 81°, 81·5–82°.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoacet-6-Nitroanisols (XVI).

20 *g* des trockenen, gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoanisols werden in einem trockenen Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrids versetzt und am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Dann gießt man in Wasser, wobei sich das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Acetanisidid als braunes, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet scharf im Vakuum. Das trockene, fein gepulverte Acetylderivat nitriert man in der folgenden Weise: 5 *g* Substanz werden in kleinen Anteilen unter Kühlung und kräftigem Rühren in ein Gemisch von 30 cm^3 rauchender Salpetersäure und 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen ist, gießt man die dunkelrote Flüssigkeit in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Alkohol um, wobei man rein weiße Nadeln erhält, die über 215° verkohlen, ohne zu schmelzen.

I. 4·684 *mg* Substanz lieferten 0·287 cm^3 N bei 17° u. 728 *mm*.

II. 0·2895 *g* „ „ „ nach Zeisel 0·1731 *g* AgJ.

Gef.: I. 6·91% N; II. 7·89% OCH₃.

Ber. für C₉H₇O₄N₂ClBr₂: 6·96% N, 7·70% OCH₃.

¹⁹ A. a. O.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-6-Nitro-2-Aminoanisol (XVII).

10 g des trockenen, aus Alkohol umkristallisierten 4-Chlor-3, 5-Dibrom-6-Nitro-2-Acetanisidids werden in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15–20 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man gießt in viel Wasser. Es fällt ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Schwefelgelbe Prismen vom F. P. 82°.

- I. 4·730 mg Substanz lieferten 4·110 mg CO₂ u. 0·75 mg H₂O.
 II. 5·190 mg " " 0·375 cm³ N bei 23° u. 731 mm.
 Gef.: I. 23·70% C, 1·77% H; II. 8·01% N.
 Ber. für C₇H₅O₃N₂ClBr₂: 23·31% C, 1·40% H, 7·77% N.

2, 4-Dichloranisol.

50 g 2, 4-Dichlorphenols²⁰ werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und bei Wasserdampf Temperatur zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man das abgeschiedene Öl mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers unterwirft man den Rückstand der Destillation. Siedepunkt 222–227° (unkorr.).

2, 4-Dichlor-6-Nitroanisol (XVIII).

20 g des 2, 4-Dichloranisols werden allmählich in 60 cm³ eisgekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr heftig. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen. Es scheidet sich zuerst ein Öl ab, das bald zu einer festen, gelben Masse wird. Man saugt ab und extrahiert mit warmer 3%iger Kalilauge, um die alkalilöslichen Anteile zu entfernen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man eine weiße Substanz, welche bei 42° schmilzt. H u g o u e n q²¹ hat an seinem Dichlornitroanisole den F. P. 44° gefunden.

2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol.

5 g des umkristallisierten 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols werden in einem Einschliffkolben in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und mit 10 cm³ 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt zwei Stunden am Rückflußkühler. Nach Verlauf von je einer halben Stunde erfolgt ein weiterer Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Der Kolbeninhalt wird in Wasser ge-

²⁰ Dargestellt nach der Vorschrift von M. K o h n und S. S u b m a n n, Monatshefte f. Chemie 46, 590 (1927).

²¹ A. a. O.

gossen. Den Niederschlag saugt man ab, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer 3%iger Kalilauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und fällt das 2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol aus dem Filtrat mit 20%iger Schwefelsäure aus. Man saugt ab und kristallisiert aus wenig Alkohol um. Gelbe Kristalle vom F. P. 124°.

Im Schrifttum sind die Schmelzpunkte 121—122°, 122—123°, und 124°²² angegeben.

Reduktion des 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols (XVIII) zum 2, 4-Dichlor-*o*-Anisidin (XIX).

25 g umkristallisierten 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols, gemischt mit 30 g fein geschnittenen Zinns werden in einem mit Steigrohr versehenen Weithalskolben mit 120 cm³ konzentrierter Salzsäure übergossen und kräftig geschüttelt, wobei die Reaktion unter Erwärmung einsetzt. Die Nitroverbindung schmilzt und schwimmt an der Oberfläche als Öl, welches, ohne mit dem Zinn direkt in Berührung zu kommen, nur schwer reduziert wird. Man sucht daher durch Umschwenken des Kolbens die Berührung so viel als möglich zu bewerkstelligen. Das Öl verschwindet bald und die Mischung wird fest. Um die Reduktion zu vervollständigen, erhitzt man eine kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Reduktionsgemisch wird dann mit 100 cm³ Wasser verdünnt und mit 50%iger, überschüssiger Kalilauge versetzt. Sollte hierbei die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen, so taucht man den Kolben für kurze Zeit in kaltes Wasser ein. Nach vollständigem Abkühlen wird das nun freie Anisidin mit Äther wiederholt ausgezogen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein braunes, schweres Öl zurück.

2, 4-Dichlor-6-Aminoacetanisol.

15 g des 2, 4-Dichlor-*o*-Anisidins werden in einem Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in Wasser, wobei sich ein weißes Öl abscheidet, das nach längerem Stehen fest wird. Man saugt ab, kristallisiert aus verdünntem Alkohol um und erhält so schneeweiße Prismen vom F. P. 72°.

Die Analysen ergaben:

- I. 9·240 mg Substanz lieferten 0·455 cm³ N bei 20° u. 721 mm.
 II. 0·1699 g „ „ nach Zeisel 0·1627 g AgJ.
 III. 0·2403 g „ „ „ Zeisel 0·2353 g AgJ.
 Gef.: I. 5·44% N; II. 12·65% OCH₃; III. 12·94% OCH₂.
 Ber. für C₉H₉O₂NCl₂: 5·98% N, 13·26% OCH₃.

²² Beilstein, VI, 241.

1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Acetaninobenzol (XX).

5 g des 2, 4-Dichlor-*o*-Acetanisidids werden in kleinen Anteilen in ein Gemisch von 75 cm³ rauchender Salpetersäure und 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen. Das Nitrierungsgemisch wird auf Eisstücke gegossen. Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Prismen vom F. P. 219°.

Die Analysen ergaben:

- I. 21·720 mg Substanz lieferten 26·615 mg CO₂ u. 4·425 mg H₂O.
 II. 11·84 mg " " 1·43 cm³ N bei 18° u. 712 mm.
 III. 0·3025 g " " nach Zeisel 0·2151 g AgJ.
 Gef.: I. 33·42% C, 2·28% H; II. 13·27% N; III. 9·39% OCH₃.
 Ber. für C₉H₇O₆N₃Cl₂: 33·33% C, 2·17% H, 12·97% N, 9·55% OCH₃.

Dichlordinitro-*o*-Anisidin (XXI) (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Aminobenzol).

10 g trockenen, aus Alkohol umkristallisierten Dichlordinitroacetanisidids werden in einem mit einem Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene Rohprodukt ab und wäscht mit Wasser nach. Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol werden tiefgelbe Prismen vom F. P. 135° erhalten.

Die Analysen ergaben:

- I. 5·261 mg Substanz lieferten 5·830 mg CO₂ u. 0·95 mg H₂O.
 II. 3·640 mg " " 0·929 mg Halogen.
 Gef.: I. 30·22% C, 2·02% H; II. 25·53% Halogen.
 Ber. für C₉H₅O₅N₃Cl₂: 29·79% C, 1·78% H, 25·15% Halogen.

2, 4-Dichlor-3, 5-Dibrom-6-Aminoanisol (XXII).

Man löst 25 g des 2, 4-Dichlor-6-Aminoanisols in der vierfachen Menge Eisessig und gibt die berechnete Menge mit Eisessig verdünnten Broms zu (2 Mole + 10%igen Überschuß). Die Mischung erwärmt sich ein wenig und wird gekühlt. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, fällt ein dichter Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Bromierung läßt man 20 Minuten stehen. Der Niederschlag wird unter Ausschluß von Wasser abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen. Auch mit Alkohol darf das Rohprodukt nicht in Berührung gebracht werden, da die noch nicht gereinigte Substanz sofort eine Grünfärbung gibt. Man erhält durch Umkristallisieren aus Eisessig gelb-braune Kristalle von ziemlich hohem Schmelzpunkte. Einmal wurde ein F. P. 169°, ein anderes Mal ein F. P. 160° beobachtet. Diese aus Eisessig umkristallisierte Substanz wird

mit Wasser gekocht, wobei sich ein Öl bildet. Das kristallinisch erstarrte Öl kristallisiert aus wäßrigem Alkohol sowie aus Ligroin. In beiden Fällen erhält man eine Substanz vom F. P. 83° , die bei mikroskopischer Betrachtung Nadeln erkennen läßt.

- I. 4·941 *mg* Substanz lieferten 4·400 *mg* CO_2 u. 0·82 *mg* H_2O .
 II. 3·741 *mg* " " 2·463 *mg* Halogen.
 III. 5·054 *mg* " " 0·200 *cm*³ N bei $17\cdot5^{\circ}$ u. 728 *mm*.
 IV. 0·3810 *g* " " nach Zeisel 0·2583 *g* AgJ.
 V. 0·2096 *g* " " " Baubigny und Chavanne 0·3926 *g* AgBr +
 + AgCl, während sich für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{Br}_2$ 0·3968 *g* Halogensilber berechnen.
 Gef.: I. 24·29% C, 1·85% H; II. 65·84% Halogen; III. 4·46% N; IV.
 8·95% OCH_3 .
 Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{Br}_2$: 24·01% C, 1·44% H, 4·005% N, 65·97% Halogen;
 8·86% OCH_3 .
-