

Über das 3, 4, 5-Trichlorphenol

(XXXI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

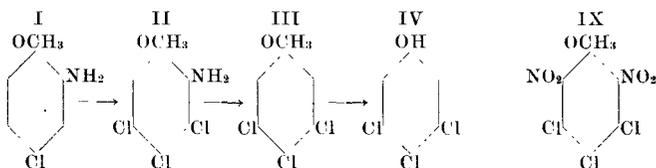
Moritz Kohn und Regine Kramer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

Da sich die Bromierung des Chloranisidins (1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzols) (I), wie in der vorangehenden Abhandlung dargelegt wurde, gut hat durchführen lassen, haben wir auch die Chlorierung vorgenommen, weil wir hoffen konnten, auf diesem Wege zum 3, 4, 5-Trichlorphenol (IV) zu gelangen. Die Chlorierung des Chloranisidins verläuft leider unter sehr beträchtlicher Farbstoffbildung. Die Ausbeuten an dem Chlorierungsprodukt, dem Trichloranisidin (II), lassen deshalb viel zu wünschen übrig, ja sogar die Abscheidung des Trichloranisidins in reiner Form ist von uns deshalb nicht vorgenommen worden. Trotz dieser Schwierigkeit haben wir uns nicht abschrecken lassen, auf unser Ziel hinzuarbeiten, wenngleich dies Opfer an Zeit und Material gefordert hat. Wir haben das abgesaugte, dunkle und teerige, rohe Trichloranisidin (II)

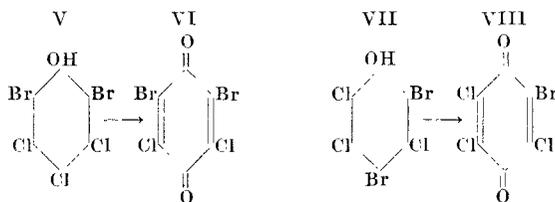


in alkoholischer schwefelsaurer Lösung diazotiert, die Lösung nachher verkocht, in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt zum Zwecke der Reinigung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Wir konnten auf diese Weise, wenn auch in kleinen Mengen, ein Trichloranisol (III) vom F. P. 63° und Siedepunkt 256—261° isolieren. Durch Entmethylierung desselben mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig wurde ein bei 274° siedendes Trichlorphenol (1-Oxy-3, 4, 5-Trichlorbenzol) (IV) vom F. P. 91° gewonnen. Auffallend hoch ist der Siedepunkt unseres Trichlorphenols; denn das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol¹ siedet bei 243·5—244·5° und das von Hirsch² entdeckte, später

¹ Beilstein, VI, 190 u. 191.² Hirsch, Berl. Ber. 13, 1908.

von Lampert³ näher untersuchte aus Trichlor-*p*-Aminophenol gewinnbare Trichlorphenol siedet bei 252—253°.

Auch durch die Darstellung und Analyse des bei 120° schmelzenden Benzoylderivats konnte bewiesen werden, daß unsere Methode unser neues Trichlorphenol in reiner Form geliefert hat. Auf Grund seiner Bildungsweise wird man das von uns aufgefundene Trichlorphenol als das 1-Oxy-3, 4, 5-Trichlorbenzol (IV) ansehen müssen. Wir haben jedoch, um auch im vorliegenden Falle außer Zweifel zu stellen, daß eine Umlagerung nicht stattgefunden hat, noch den Nachweis geführt, daß wirklich das 3, 4, 5-Trichlorphenol vorliegt. Das neue Trichlorphenol nimmt ohne Anwesenheit eines Katalysators zwei Bromatome auf. Man erhält ein Trichlordibromphenol. Daß letzteres das 1-Oxy-2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorbenzol (V)



ist, beweist die Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Man erhält das 2, 6-Dibrom-3, 5-Dichlorchinon (VI) von richtiger Zusammensetzung. Würde bei der Bildung des Trichlorphenols eine Umlagerung sich abgespielt haben, also in unserem Trichlorphenol das 3, 5, 6-Trichlorphenol vorliegen, so könnte bei der Bromierung nur das 1-Oxy-2, 4-Dibrom-3, 5, 6-Trichlorbenzol (VII) entstehen, welches bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Bromatoms das Trichlorbromchinon (VIII) hätte liefern müssen.

Bei der Durchsicht der Literatur haben wir allerdings gefunden, daß Versuche zur Gewinnung des 3, 4, 5-Trichlorphenols bereits Holleman⁴ im Jahre 1920 angestellt hat. Holleman hat das übrigens schwer zugängliche 3, 4, 5-Trichloranilin diazotiert und die Diazolösung mit Wasser verköcht. Neben sehr bedeutender Harzbildung konnte Holleman die Entstehung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen phenolischen Körpers feststellen, den er aber wegen der offenbar sehr geringen Mengen nicht analysieren konnte. Auch ein Schmelzpunkt ist von Holleman nicht angegeben worden. Wohl aber hat Holleman das Vorhandensein des 3, 4, 5-Trichlorphenols bewiesen, indem er ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 118—119° dargestellt und in letzterem das Halogen bestimmt hat. Wenn auch Holleman sein Trichlorphenol nur in minimalen Mengen ge-

³ Lampert, Journ. f. prakt. Chemie 33, 375.

⁴ Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas 39, 740 f. (1920).

winnen konnte, so stimmt die Schmelzpunktangabe seines Benzoylderivates mit unseren Beobachtungen (F. P. 120°) genügend überein, so daß man kaum wird zweifeln können, daß auch Holleman bei seiner Arbeitsweise das 3, 4, 5-Trichlorphenol erhalten hat.

Das Trichloranisol wird durch Salpeterschwefelsäure zu dem bisher unbekanntem Trichlordinitroanisol (IX) (1-Methoxy-2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Trichlorbenzol) nitriert.

Chlorierung des 1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzols (I) zum 3, 4, 5-Trichloranisidin (II).

25 g trockenen, gepulverten 4-Chlor-2-Aminoanisols löst man in möglichst wenig Eisessig (50—60 cm³) auf und leitet unter Kühlung nach Gräbes Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes, mit CO₂ verdünntes, über Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas ein. Es wird die zwei Molen entsprechende Menge Chlorgas mit 100%igem Überschuß (also vier Mole Chlorgas) verwendet. Die Flüssigkeit wird dabei sehr dunkel und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der, wenn er in dünner Schicht sich an die Glaswand anlegt, dunkelrot gefärbt erscheint. Nach beendeter Reaktion saugt man den dunklen Kolbeninhalt ab. Das abgesaugte Produkt ist fast schwarz und teerig, so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet wurde. Die Substanz bildet aber deutlich Kristalle. Sie wird über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 20 g. Da das Trichloranisidin immer in sehr verfärbtem Zustande erhalten wird, wurde es nicht zur Analyse gebracht. Leitet man Chlorgas über das trockene *p*-Chloranisidin, so beobachtet man ebenfalls eine starke Verfärbung.

Darstellung des 3, 4, 5-Trichloranisols (III) aus dem 3, 4, 5-Trichlor-2-Aminoanisol (II) durch Diazotierung.

50 g des gut gepulverten rohen 3, 4, 5-Trichlor-*o*-Anisidins werden in einen Rundkolben mit langem, schmalen Hals eingetragen und mit 285 cm³ Alkohol übergossen. Nun gibt man in kleinen Anteilen 50 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu unter fortwährendem Schütteln und zeitweiligem Abkühlen, da die Temperatur 20° nicht überschreiten soll. Dann wird die berechnete Menge gepulverten Natriumnitrits (auf 1 Mol Substanz 1¹/₁₀ Mol Natriumnitrit) eingetragen. Die ganze Natriumnitritmenge muß allmählich innerhalb einer Stunde hinzugefügt werden, währenddessen wird der Kolben kräftig geschüttelt. Nachdem man noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde geschüttelt hat, tritt schon der charakteristische Aldehydgeruch auf. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazoverbindung versieht man den Kolben mit einem Rückflußkühler

und erhitzt $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die dunkelrot gefärbte Lösung in Wasser, wobei sich ein schwarzes Öl abscheidet. Nach längerem Stehen wird es teilweise fest. Da es noch reichliche Mengen harziger Verunreinigungen enthält, reinigt man es durch Destillation mit Wasserdampf. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Trichloranisol wird mit wenig Äther gesammelt. Man destilliert den Äther ab und unterwirft das rohe Trichloranisol zweimal einer Destillation. Die Hauptmenge geht bei 256 — 261° über und erstarrt im Vorlageröhrchen zu einer hellgelben kristallinischen Masse. Man kristallisiert aus verdünntem Alkohol um, wodurch man die Substanz in weißen prismatischen Nadeln vom F. P. 63° erhält.

Die Analyse ergab:

5.078 mg Substanz lieferten 7.43 mg CO_2 u. 1.07 mg H_2O .

Gef.: 39.91% C, 2.35% H.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_3$: 39.73% C, 2.38% H.

3, 4, 5-Trichlorphenol (IV).

10 g des destillierten 3, 4, 5-Trichloranisols werden in einem Einschlißkolben in 40 cm^3 Eisessig gelöst und mit 10 cm^3 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde 5 cm^3 rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Die Reaktion ist beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von Lauge eine klare Lösung gibt. Ist dies der Fall, so gießt man in Wasser, wobei das Phenol als braunes Öl sich abscheidet. Auch nach längerem Stehen wird es nicht fest. Das Öl wird mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers geht bei der Destillation das Trichlorphenol bei 271 — 277° (unkorr.) und einem Druck von 746 mm über und erstarrt sofort in der Vorlage. Für die Analyse wurde die Substanz durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Man erhält weiße prismatische Nadeln vom F. P. 91° .

I. 5.171 mg Substanz lieferten 6.960 mg CO_2 u. 0.64 mg H_2O .

II. 3.421 mg " " 1.820 mg Cl.

III. 9.485 mg " " nach Carius 20.420 mg AgCl.

Gef.: I. 36.70% C, 1.74% H; II. 53.20% Cl; III. 53.26% Cl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$: 36.51% C, 1.53% H, 53.89% Cl.

Benzoylderivat des 3, 4, 5-Trichlorphenols.

2 g des destillierten 3, 4, 5-Trichlorphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20%iger Lauge übergossen und kräftig geschüttelt bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs. Es fällt sofort ein Niederschlag aus. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt

ab und kristallisiert aus Alkohol um. Feine dünne Nadeln vom F. P. 120°.

5·060 mg Substanz lieferten 9·670 mg CO₂ u. 1·18 mg H₂O.

Gef.: 52·12% C, 2·61% H.

Ber. für C₁₃H₇O₂Cl₃: 51·75% C, 2·34% H.

2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorphenol (V).

Das gut gepulverte 3, 4, 5-Trichlorphenol gibt man in eine flache Porzellanschale und übergießt in kleinen Anteilen mit dem 3—4fachen Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge an Brom. Nachdem das ganze Brom hinzugefügt ist und kein Bromwasserstoff mehr entweicht, wird der Überschuß an Brom auf dem siedenden Wasserbade verjagt, wobei ein fester weißer Körper zurückbleibt. Man kristallisiert aus Eisessig um, wobei nadelige Kristalle vom F. P. 180° erhalten werden.

Die Analysen ergaben:

I. 6·378 mg Substanz lieferten 4·74 mg CO₂ u. 0·17 mg H₂O.

II. 1·64 mg " " 1·221 mg Halogen.

III. 0·3024 g " " nach Baubigny und Chayanne 0·6815 g AgBr + AgCl, während sich für C₆HOCl₃Br₂ 0·6858 g Halogensilber berechnen.

Gef.: I. 20·27% C, 0·29% H; II. 74·45% Halogen.

Ber. für C₆HOCl₃Br₂: 20·27% C, 0·28% H, 74·94% Halogen.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Substanz kristallographisch zu untersuchen und teilt darüber mit:

Aus Benzol unkristallisiert erhält man lange, dünne Nadeln, die leider keine sehr genaue Messung gestatten, die vorgenommenen zeigten aber deutlich die Übereinstimmung mit dem von M. Kohn und J. Pfeifer⁵ dargestellten 3, 5-Cl-2, 4, 6-Br-Phenol, während mit dem Pentabromphenol, das Fels (Zs. Krist. 32 369 [1902]) gemessen hat, eine Ähnlichkeit nur in der Orthodomenezone besteht, die sich auch in den 2, 4, 6-Br-Derivaten (bzw. Cl-Derivaten) des Phenols, Anisols und Toluols wiederfindet.

Die Achsenverhältnisse sind:

für 3, 4, 5-Cl, 2·6 Br-Phenol 2·0625 : 1 : 3·6962, $\beta = 96^\circ 13' 20''$,

für 3-Cl, 2, 4, 5, 6-Br 2·0381 : 1 : 3·68567, $\beta = 95^\circ 33' 1/3''$,

für 3·5-Cl, 2·4-Br 2·0634 : 1 : 3·7487, $\beta = 94^\circ 45''$.

Es scheint also das 3, 5-Cl-Derivat aus der Reihe herauszufallen, was aber zum größten Teil durch die schlechte Meßbarkeit der Kristalle zu erklären ist. Schaltet man nämlich die schlechten Werte bei der letzteren Verbindung aus, so wird das Verhältnis 2·05638 : 1 : 3·71236, $\beta = 95^\circ 47'$, die Differenz fällt also bereits innerhalb der Fehlergrenzen. (Die Angabe des Verhältnisses auf fünf Dezimalen erfolgte nur der Kontrolle halber, entsprechend der fünfstelligen Logarithmentafel.)

⁵ Monatshefte für Chemie 48: 237 (1927).

Beobachtet wurden nur die Flächen r (001), d (101), t ($\bar{1}01$), h (100), m (110). Die Buchstabenbezeichnung ist dabei bis auf d analog der von Fels und gleich der des 3,5-Derivats. Die Längserstreckung ist, wie bei der ganzen Gruppe, nach der Orthodomenzone, welcher parallel die Schwingungsrichtung der kleinsten Lichtbrechung, anscheinend auch zugleich der spitzen Bissectrix liegt.

Spaltbarkeit scheint nach mehreren Flächen der Orthodomenzone zu gehen, ein geringer Druck genügt, um die Nadeln in Büschel von Fasern mit der Längsrichtung parallel der Orthodomenzone zu zerlegen.

Die Dichte wurde mittels Thoulet'scher Lösung und Westphal'scher Waage nach der Schwebemethode an reinen Kristallen zu 2.554 bestimmt, daraus berechnet sich unter Annahme des Molekulargewichtes 355.31, das Molekularvolumen zu 139.12 und die topischen Parameter

$$\chi = 5.4299 \quad \varphi = 2.6326 \quad \omega = 9.7902.$$

Zum Vergleich seien einige Winkel an den drei homologen Verbindungen und an dem Parachlortetrabromphenol zusammengestellt:

Bstb.	Ind. n. Fels	Ind. n. Hlawatsch	bei 3, 5-Cl	bei 3, 4, 5-Cl	bei 3-Cl	bei 4-Cl
$d:r$	001 : $\bar{1}01$	101 : 001	57 35	56 18	56 55	54 43
$d:t$	001 : 201	101 : $\bar{1}0\bar{1}$	57 28	57 $51\frac{1}{2}$	57 47	56 07
$r:t$	$\bar{1}0\bar{1}$: 201	001 : $\bar{1}01$	64 58	65 $49\frac{1}{2}$	65 18	59 09
$h:r$	102 : 201	100 : 001	85 15	83 $46\frac{2}{3}$	84 $26\frac{2}{3}$	80 44
$m:b$	122 : 010	110 : 010	25 56	26 00	26 14	20 43
?	(2 $\bar{3}$ 4) : (010)					26 45

Die Winkel in der Orthodomenzone für 2,4,6-Cl-3,5-Brphenol zeigen ähnliche Werte, aber leider waren bei dieser Verbindung keine Endflächen meßbar, bei 2,6-Cl-3,4,5-Brphenol sind sie hingegen ganz unvergleichbar. Ein Winkel (001) : ($\bar{1}01$) tritt zwar auch hier auf, aber die übrigen Winkel stimmen nicht. Das Monoorthochlortetrabromphenol gab leider keine halbwegs meßbaren Kristalle. Keine der erwähnten Verbindungen zeigt aber eine Ähnlichkeit mit der von Fels beschriebenen, stabilen Modifikation des Pentachlorphenols, dem die für unsere Gruppe charakteristische Längserstreckung nach der b -Axe abgeht.

Wir können mithin bei den Stellungsisomeren, bzw. bei den verschiedenen Substitutionsprodukten des Pentabromphenols durch Cl-Atome zunächst drei Gruppen unterscheiden:

- I. Pentabromphenol und Parachlortetrabromphenol,
 II. Diorthochlortribromphenol,
 III. Metamonochlortetrabrom- und Metametadichlortribromphenol und Diorthobromtrichlorphenol.

Es scheint mithin, daß Pentabrom- und Pentachlorphenol nicht als isomorph (vermutlich auch nicht als isodimorph) in strengem Sinne angesehen werden können. Eine genauere Mitteilung über diese Messungen, in die auch die Gruppe der 2, 4, 6-Halogenderivate des Phenols und Anisols einbezogen werden soll, wird an anderem Orte später erfolgen, wenn noch weitere Glieder dargestellt und gemessen sein werden.

Fig. 1 gibt das idealisierte Bild der Kristalle, doch ist gewöhnlich $d(101)$ die breiteste Fläche oder mit r annähernd gleich breit.

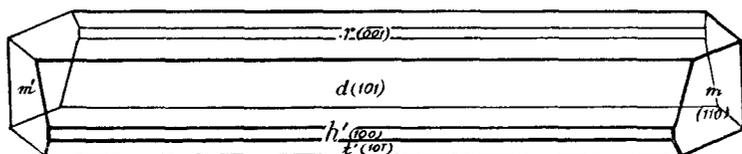


Abb. 1.

2, 6-Dibrom-3, 5-Dichlorchinon (VI).

5 g des fein verriebenen 2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorphenols werden in einem Weithalskolben mit 25 cm³ rauchender Salpetersäure übergossen und abgekühlt. Dann wird die Lösung auf Eisstücke oder auch nur in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich das Chinon in dichten gelben Flocken ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, sodann aus Eisessig umkristallisiert, gut mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Gelbe, glitzernde Blättchen. Bis 240° erhitzt, bleibt das Chinon unzersetzt.

Die Analyse ergab:

5.31 mg Substanz lieferten 4.250 mg CO₂ u. 0.08 mg H₂O.

Gef.: 21.83% C, 0.16% H.

Ber. für C₆O₂Cl₂Br₂: 21.51% C.

2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Trichloranisol (IX).

3 g des destillierten und fein verriebenen 3, 4, 5-Trichloranisols werden in kleinen Anteilen in 30 cm³ rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung der Substanz werden 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt in Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und

kristallisiert schließlich aus Alkohol um. Man erhält Prismen vom F. P. 95—96°.

Die Analysen ergaben:

- I. 4.848 *mg* Substanz lieferten 5.040 *mg* CO₂ u. 0.34 *mg* H₂O.
II. 3.527 *mg* „ „ 0.275 *cm*³ N bei 21° u. 737 *mm*.
III. 0.1873 *g* „ „ nach Zeisel 0.1516 *g* AgJ.

Gef.: I. 28.35% C, 0.78% H; II. 8.78% N; III. 10.69% OCH₃.

Ber. für C₇H₃O₅N₂Cl₃: 27.87% C, 1% H, 9.29% N, 10.30% OCH₃.
