

# Chlorierung des *p*-Amidophenols

## (XXXV. Mitteilung über Bromphenole)

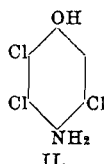
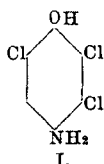
Von

Moritz Kohn und Salomon Fink

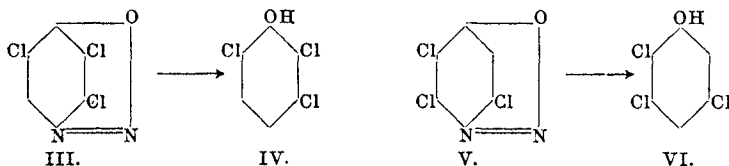
Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie, ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus der van't-Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Mai 1930)

Durch Chlorierung des *p*-Amidophenols in rauchender Salzsäure sind R. Schmitt und M. Andersen<sup>1</sup> zum Trichlor-*p*-amidophenol gelangt. In letzterem kann gemäß der Darstellung entweder das 1-Oxy-4-amino-2,3,6-trichlorbenzol (I) oder das 1-Oxy-4-amino-3,5,6-trichlorbenzol (II) vorliegen.



Bei der Diazotierung mit salpetriger Säure gibt das Trichloramidophenol nach den Beobachtungen von Lampert<sup>2</sup> ein gelbes kristallinisches Trichlordiazophenol (III oder V), welches beim Verkochen in alkoholischer Lösung ein Trichlorphenol, das 1-Oxy-2,3,6-trichlorbenzol (IV) oder das 1-Oxy-2,3,5-trichlorbenzol (VI) vom F. P. 53–54°, Sp. 252–253° (unkorr.) liefert.

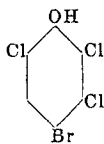


In der 4. Auflage von Beilsteins Handbuch (VI. Bd., S. 190) wird die Frage nach der Struktur des Trichlor-*p*-Amidophenols und des aus letzterem gewonnenen Trichlorphenols noch nicht als entschieden betrachtet; in diesem Werk wird letztere Verbindung als 2,3,5-Trichlorphenol (VI) oder als 2,3,6-Trichlorphenol (IV) angeführt. Das Richtersche Lexikon, 3. Auflage (I. Bd., S. 492) faßt das Trichlor-*p*-amidophenol als 1-Oxy-4-amido-2,3,5-trichlorbenzol (II) auf. Das

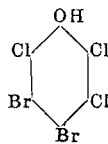
<sup>1</sup> J. prakt. Chem. 24, 1881, S. 426 u. f.    <sup>2</sup> J. prakt. Chem. 33, 1886, S. 375.

zugehörige auf dem Wege über die Diazotierung gewinnbare Trichlorphenol wird in Übereinstimmung damit in Richters Lexikon, 3. Auflage (I. Bd., S. 384), als 2,3,5-Trichlorphenol (1-Oxy-2,3,5-Trichlorbenzol) (VI) registriert.

Durch unsere Untersuchungen ist die Frage, wo die Chloratome bei der Chlorierung des *p*-Amidophenols eintreten, endgültig klargelegt worden. Das Trichlor-*p*-amidophenol ist, wie wir im folgenden zeigen werden, das 2,3,6-Trichlor-1-oxy-4-amidobenzol (I). Die bereits erwähnte Angabe des Richterschen Lexikons hat sich als unrichtig erwiesen. Denn das aus dem Trichlor-*p*-amidophenol gewonnene Trichlorphenol ist von uns als das 2,3,6-Trichlorphenol (2,5,6-Trichlorphenol) (IV) erkannt worden. Dieser Nachweis konnte von uns in der folgenden Weise durchgeführt werden: Würde das Trichlorphenol aus *p*-Amidophenol, wie Richters Lexikon annimmt, das 2,3,5-Trichlorphenol (3,5,6-Trichlorphenol) (VI) sein, so müßte es bei der Behandlung mit Brom schon in kalter Eisessiglösung glatt zwei Bromatome aufnehmen, weil eine zum Hydroxyl *o*-ständige und eine *p*-ständige Stelle frei wären. Wir haben aber gefunden, daß das Trichlorphenol aus *p*-Amidophenol in kalter Eisessiglösung nur ein Bromatom aufnimmt. Das Bromierungsprodukt ist das 2,3,6-Trichlor-4-bromphenol (VII) vom F. P. 80°. Das Trichlorphenol aus *p*-Amidophenol nimmt hingegen auch ein zweites Bromatom auf, wenn es in trockener Form mit Brom in Gegenwart von Eisen behandelt wird. Man erhält in letzterem Falle 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (VIII) vom F. P. 205°.



VII.



VIII.

Das Trichlor-*p*-amidophenol ist demnach das 1-Oxy-4-amino-2,3,6-trichlorbenzol (I).

Der jetzt klargelegte Vorgang der Chlorierung des *p*-Amidophenols vollzieht sich somit in der Weise, daß die beiden *o*-Stellungen zum Hydroxyl durch Chlor substituiert werden, während nur in eine der beiden *o*-Stellungen zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe ein Chloratom einzutreten vermag.

Trichlor-*p*-amidophenol (1-Oxy-4-amino-2,3,6-trichlorbenzol) (I).

Wir haben bei unseren Versuchen 2,3,6-Trichlorphenol (IV) aus *p*-Amidophenol in der folgenden Weise dargestellt:

40 g salzsaures *p*-Amidophenol wurden in 50 cm<sup>3</sup> gewöhnlicher rauchender Salzsäure (*D* 1.19) sus-

pendiert und 5 Mol Chlor (aus 98 g  $\text{KMnO}_4$ , 568  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  [*D* 1:19], 57  $\text{cm}^3$  Wasser bereitet und durch eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Waschflasche getrocknet) langsam eingeleitet. Es scheidet sich bald eine Kristallmasse ab. Nach einer Stunde haben wir die Chlorentwicklung unterbrochen, in den Kolben weitere 250  $\text{cm}^3$  Salzsäure hinzugegeben und das Einleiten des Chlors fortgesetzt. Nachdem das gesamte Chlor eingeleitet worden ist, haben wir den Inhalt des Chlorierungsgefäßes in eine Porzellanschale umgeleert und auf dem siedenden Wasserbade eingedampft, dann mit Wasser übergossen und auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis sich fast alles gelöst hat. Von den geringen Spuren des gelben Rückstandes wurde abfiltriert. Bei der Chlorierung empfiehlt es sich, oft zu schütteln. Wir haben an Stelle des Chlorhydrats des *p*-Amidophenols manchmal auch das freie *p*-Amidophenol verwendet.

#### 2, 3, 6-Trichlorphenol (IV).

Die Lösung des Trichlor-*p*-aminophenols wurde nach dem Erkalten von eventuell ausgeschiedenen gelben Flocken neuerlich filtriert. Statt nun salpetrige Säure, wie dies *Lampert*<sup>3</sup> vorschreibt, in die Lösung einzuleiten, haben wir in der Weise gearbeitet, daß wir die Lösung mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser unter häufigem Umschütteln versetzt haben, bis man sich durch Untersuchung einer abfiltrierten klaren Probe überzeugt, daß keine weitere Fällung auf Natriumnitritzusatz erfolgt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.

Ferner haben wir gefunden, daß es nicht, wie dies *Lampert* angibt, notwendig ist, trockenes Diazophenol darzustellen und mit absolutem Alkohol zu verkochen; es genügt, das rohe, feuchte, abgesaugte Trichlordiazophenol mit 96%igem Alkohol zu versetzen und am Rückflußkühler zu kochen, bis eine Probe der Lösung beim Abkühlen keine kristallinische Abscheidung gibt (ca. 4 Stunden); dann wird in kaltes Wasser gegossen. Zuerst fällt ein Öl aus, das nach einiger Zeit zu einer festen, gelben Masse wird. Man destilliert mit Wasserdampf; das mit Wasserdampf übergegangene feste Trichlorphenol wird schließlich der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen.

5 g 2, 3, 6-Trichlorphenol werden in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und überschüssiger 10%iger Kalilauge versetzt und unter häufiger Kühlung geschüttelt. Es scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und dann aus einem Petroläther-Ligroingemisch umkristallisiert.

<sup>3</sup> a. a. O.

Das Benzoylderivat bildet glänzende, körnige Kristalle vom F. P. 92—93°.

5·450 mg Substanz lieferten 10·330 mg CO<sub>2</sub>, 1·39 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 51·62, H 2·85%.

Ber. für C<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>: C 51·76, H 2·34%.

### 2, 3, 6-Trichloranisol.

10 g 2, 3, 6-Trichlorphenol (IV) werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge (20%ige) in einem Weithalskolben übergossen und das Gemisch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Anisol mit Äther gesammelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unterzogen.

Das 2, 3, 6-Trichloranisol siedet unzersetzt bei 227—229° unter einem Drucke von 756 mm. Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage.

Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol erhält man dünne Prismen, die vakuumtrocken bei 45° schmelzen.

0·2386 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2668 g AgJ.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 14·77%.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>3</sub>: OCH<sub>3</sub> 14·67%.

### 2, 3, 6-Trichlor-4-bromphenol (VII).

10 g 2, 3, 6-Trichlorphenol werden in Eisessig gelöst und 4 cm<sup>3</sup> Brom (theoretisch ist für ein Mol 8·53 g = 2·9 cm<sup>3</sup> Brom erforderlich) in Eisessig hinzugegeben. Man gießt in kaltes Wasser, wobei sich ein gelblich-weißer Niederschlag abscheidet. Man versetzt mit ein wenig schwefliger Säure, um das überschüssige Brom zu entfernen. Der nunmehr schneeweiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Haarige Nadeln vom F. P. 80°.

4·840 mg Substanz lieferten 4·610 mg CO<sub>2</sub>, 0·41 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 25·98, H 0·94%.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>3</sub>Br: C 26·06, H 0·73%.

5 g 2, 3, 6-Trichlor-4-bromphenol werden in einer Stöpsel- flasche mit Benzoylchlorid und überschüssiger 10%iger Kalilauge versetzt und unter häufiger Kühlung geschüttelt. Man läßt den abgeschiedenen Niederschlag absetzen, dekantiert, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Aus 96%igem Alkohol kristallisiert das Benzoylderivat in radial angeordneten Büscheln von Prismen. F. P. 110°.

4·908 mg Substanz lieferten 7·380 mg CO<sub>2</sub>, 0·090 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 41·02, H 2·04%.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Br: C 41·02, H 1·59%.

## 2, 3, 6-Trichlor-4-bromanisol.

10 g 2, 3, 6-Trichlor-4-bromphenol werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge übergossen und das Gemisch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das abgeschiedene Öl mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand bei gewöhnlichem Drucke destilliert.

Das 2, 3, 6-Trichlor-4-bromanisol siedet bei 269—275° (unkorr.) bei 742 mm Druck ziemlich unzersetzt. Es kristallisiert aus 96%igem Alkohol in langen, dünnen Nadeln, die vakuumtrocken bei 69—70° schmelzen.

0.3798 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.3090 g AgJ.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 10.75%.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>3</sub>Br: OCH<sub>3</sub> 10.67%.

## 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol (VIII).

13 g 2, 3, 6-Trichlorphenol werden in einer Porzellanschale mit 6 cm<sup>3</sup> Brom versetzt. Es tritt stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Aufhören derselben streut man ein wenig feines, trockenes Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und setzt mit dem Zusatz des Broms fort. Da die geringste Menge von Feuchtigkeit die Reaktion verzögern, sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen des Randes der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn im ganzen 18 cm<sup>3</sup> Brom schon zugefügt sind (theoretisch sind 20.8 g = 7 cm<sup>3</sup> erforderlich), rührt man mit einem Glasstabe um und läßt einige Stunden stehen. Hierauf wird das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade verdampft, die steinharte Masse mit verdünnter Salzsäure 1:1) verrieben, um das Eisenbromid in Lösung zu bringen, das Gemisch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, nochmals verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich aus verdünntem Eisessig umkristallisiert.

Das 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol bildet dünne Nadeln vom F. P. 205°.

I. 5.238 mg Substanz lieferten 3.960 mg CO<sub>2</sub>, 0.28 mg H<sub>2</sub>O

II. 3.777 mg „ „ 2.817 mg Halogen

III. 3.130 mg „ „ 2.336 mg „

Gef.: I. C 20.62, H 0.59%

II. 74.57% Halogen

III. 74.64% „

Ber. für C<sub>6</sub>HOCl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: C 20.28, H 0.28, 74.93% Halogen.

5 g 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in üblicher Weise benzoiliert. Vor dem Dekantieren der verdünnten alkalischen

Flüssigkeit wird eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt.

Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol erhält man übereinanderliegende derbe Prismen vom F. P. 153°.

5·439 mg Substanz lieferten 6·810 mg CO<sub>2</sub>, 0·72 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 34·16, H 1·47%.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: C 33·98, H 1·10%.

### 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromanisol.

10 g 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge versetzt und zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten wird das kristallinisch erstarrte Anisol abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen, um das eventuell gebildete Kaliumsulfat zu entfernen. Aus 96%igem Alkohol kristallisieren wollige Nadeln, die bei 130° schmelzen.

0·1878 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1176 g AgJ.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 8·28%.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: OCH<sub>3</sub> 8·39%.

Siedepunkt 329—332° (unkorr.) unter gewöhnlichem Druck. Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, welche durch Gewährung einer Subvention aus der van-'t-Hoff-Stiftung die Ausführung dieser Arbeit sowie später erscheinender Arbeiten ermöglicht hat, sei an dieser Stelle der ehrerbietigste Dank gesagt.

---