

Über Dichlorphenole, Trichlorphenole und ihre Bromierungsprodukte

(XXXVI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

MORITZ KOHN und S. FINK

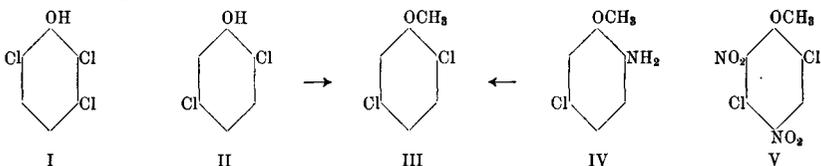
Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie, ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus der Van 't Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam

(Mit 1 Textfigur)

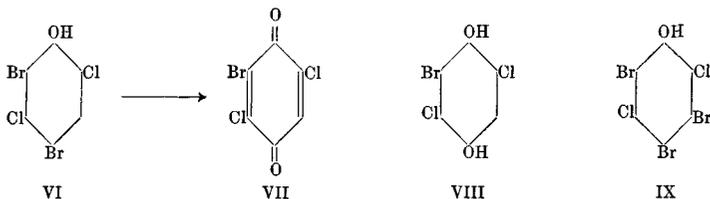
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1931)

In der XXXV. Abhandlung über Bromphenole ist von M. KOHN und S. FINK¹ dargelegt worden, daß das aus dem Trichlor-*p*-Amidophenol hervorgehende Trichlorphenol das 2, 3, 6-Trichlorphenol (I) ist.

Dieses Ergebnis hat sich auch für die im Folgenden beschriebenen Versuche, bei denen 2, 5-Dichlorphenol (II) als Ausgangsmaterial gedient hat, als nützlich erwiesen.



Das zur Darstellung des 2, 5-Dichlorphenols erforderliche 2, 5-Dichloranilin wird von der I. G. Farbenindustrie, Werk Griesheim, technisch hergestellt.



Die Diazotierung des 2, 5-Dichloranilins auf dem gewöhnlichen Wege bereitet Schwierigkeiten, da die Neigung der Dichlor-diazobenzolsalze, mit unverändertem Dichloranilin Tetrachlor-

¹ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 407, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 407.

diazobenzol zu bilden, eine außerordentlich große ist. Hingegen führt die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure zum Ziele. Nach dieser von NOELTING und KOPP² angegebenen Methode haben wir stets gearbeitet und immer gute Ausbeuten an 2,5-Dichlorphenol (II) erzielt.

Durch Behandlung des 2,5-Dichlorphenols mit Kalilauge und Dimethylsulfat erhielten wir das 2,5-Dichloranisol (III). Dasselbe ist anfangs flüssig, wird jedoch beim Stehen fest und siedet bei 225—227°. Das 2,5-Dichloranisol ist bereits von REVERDIN und ECKHARD³ beschrieben worden. Die Genannten haben das Anisol aus diazotiertem 5-Chlor-2-Aminoanisol (IV) durch Behandlung mit Kupferchlorür und Salzsäure erhalten. Sie geben für das 2,5-Dichloranisol (II) wohl keinen Siedepunkt, jedoch den F. P. 24° an.

Durch Behandlung des 2,5-Dichloranisols (II) mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure resultiert das 2,5-Dichlor-4,6-Dinitroanisol (V) vom F. P. 61—62°.

• In kalter Eisessiglösung nimmt das 2,5-Dichlorphenol (II) glatt zwei Bromatome auf, das Bromierungsprodukt ist das 2,5-Dichlor-4,6-Dibromphenol (VI). Dieses wird durch rauchende Salpetersäure unter Austritt des zum Hydroxyl *p*-ständigen Bromatoms glatt in das 2,5-Dichlor-6-Bromchinon (VII) umgewandelt. Das Chinon ergibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure das 2,5-Dichlor-6-Bromhydrochinon (VIII).

Durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisen wird aus dem 2,5-Dichlorphenol (II) das 2,5-Dichlor-3,4,6-Tribromphenol (IX) erhalten.

Als besonders wichtig ist uns die weitere vorsichtige Chlorierung des 2,5-Dichlorphenols (II) erschienen. Wenn es gelingt, ein Chloratom in das 2,5-Dichlorphenol einzuführen, so könnte entweder das 2,3,6-Trichlorphenol (I) oder das 2,4,5-Trichlorphenol (X) oder schließlich ein Gemenge der beiden Trichlorphenole (I u. X) entstehen.

Unsere Versuche haben gelehrt, daß man tatsächlich durch vorsichtige Chlorierung mit 1 Mol Chlor in einer Eisessiglösung eine Monochlorierung des *p*-Dichlorphenols (II) durchführen kann. Das Chlorierungsprodukt siedet nach besonderer Reinigung durch Wasserdampfdestillation bei 244—248°, schmilzt bei 62—63°. Das Anisol wurde aus dem durch Wasserdampfdestillation und dar-

² Ber. D. ch. G. 38, S. 3510.

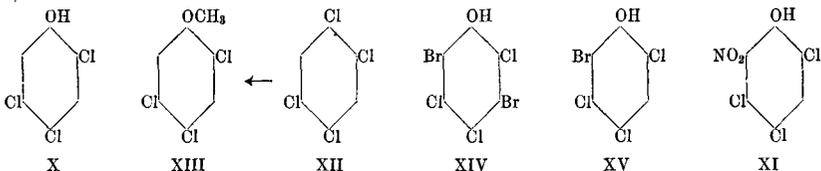
³ Ber. D. ch. G. 32, S. 2625.

auffolgende Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigten Trichlorphenol durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat gewonnen. Es siedet bei 252—255°, schmilzt bei 77½°.

Das durch Chlorierung des *p*-Dichlorphenols entstehende Trichlorphenol ist, wie der Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des Trichlorphenols (I) aus *p*-Amidophenol lehrt, bestimmt verschieden von letzterem. Es ist demnach das 2, 4, 5- (3, 4, 6-) Trichlorphenol (X).

Wir haben das 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) durch Behandlung mit farbloser konzentrierter Salpetersäure in Eisessiglösung in das 2, 4, 5-Trichlor-6-Nitrophenol (XI) übergeführt.

Das 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) ist übrigens von HOLLEMAN⁴ bereits beschrieben worden. HOLLEMAN geht ebenfalls von *p*-Dichlorbenzol aus, chloriert dasselbe zum 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol (XII) und behandelt letzteres mit Natriummethylat im geschlossenen Rohr bei 180°, wobei 2, 4, 5-Trichloranisol (XIII) neben 2, 4, 5-Trichlorphenol (X) entsteht.



HOLLEMAN gibt für sein Trichlorphenol wohl keinen Siedepunkt, hingegen den F. P. 66° an. Auch das Anisol ist von HOLLEMAN nicht durch Destillation gereinigt worden, so mag es zu erklären sein, daß der von HOLLEMAN angegebene F. P. des Anisols bloß 70° ist, während wir 77° gefunden haben. Das Benzoat schmilzt nach HOLLEMAN'S Angaben bei 92° in voller Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen. Jedenfalls kann kein Zweifel mehr obwalten, daß unser Trichlorphenol mit der Substanz von HOLLEMAN identisch ist.

Zur Charakterisierung unseres 2, 4, 5-Trichlorphenols (X) haben wir es mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator behandelt. Dabei nimmt es glatt zwei Bromatome auf, es resultiert das 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol (XIV).

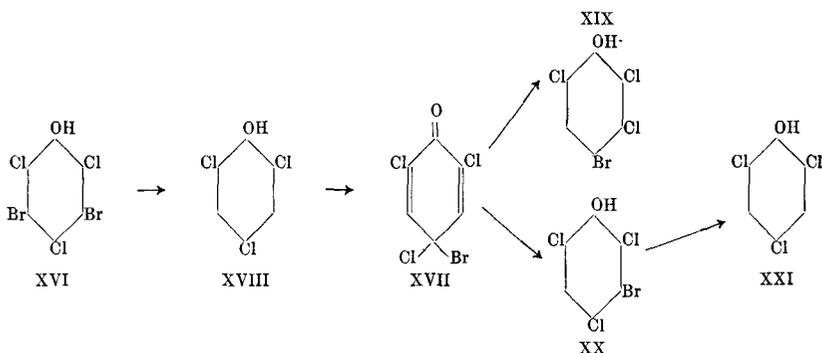
Auch haben wir die Monobromierung des 2, 4, 5-Trichlor-

⁴ Rec. trav. chim. 39, S. 736—750 (Chem. Centr. 1921, III, S. 621).

phenols (X) durchgeführt. Zu diesem Zwecke haben wir das Trichlorphenol in kalter Eisessiglösung mit einer Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig versetzt. Dabei tritt das Brom in die Orthostellung zum Hydroxyl, es wird das 2, 4, 5-Trichlor-6-Bromphenol erhalten (XV).

Über die Bromierung des gewöhnlichen 2, 4, 6-Trichlorphenols hatte eine Arbeit von M. KOHN und G. DÖMÖR⁵ bereits berichtet. Die Genannten haben das 2, 4, 6-Trichlorphenol durch Behandlung mit Brom in Gegenwart von Eisen in das 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dibromphenol (XVI) übergeführt.

Ferner haben M. KOHN und F. RABINOWITSCH⁶ durch Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung auf das 2, 4, 6-Trichlorphenol (XVIII) das Trichlorphenolbrom (XVII) dargestellt und letzteres durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu einem Trichlorbromphenol [2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) oder 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX)] umgelagert.



Wir haben gefunden, daß aus dem von M. KOHN und G. DÖMÖR dargestellten 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dibromphenol (XVI), wenn es mit Zinkstaub und Eisessig gekocht wird, leicht beide Bromatome austreten; das Entbromungsprodukt ist das 2, 4, 6-Trichlorphenol (XVIII).

Während beim Pentabromphenol, wie seinerzeit M. KOHN J. PFEIFER⁷ gefunden haben, eine Kochdauer von etwa 10 Minuten

⁵ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 207 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 207 u. f.

⁶ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 347 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 347 u. f.

⁷ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 211 u. f., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 211 u. f.

sich bereits als vollständig genügend erwiesen hat, um zwei zueinander *p*-ständige Bromatome mit Zinkstaub und Eisessig herauszunehmen, war hier eine Kochdauer von 40 Minuten notwendig. Dieses Ergebnis ist insofern wichtig, weil es wieder lehrt, um wieviel fester auch in dieser Substanz die Chloratome mit dem aromatischen Kern verankert sind wie die Bromatome. Man hätte im vorhinein mit der Möglichkeit rechnen können, daß bei so langer Kochdauer wenigstens eines der zum Hydroxyl *o*-ständigen Chloratome eine Substitution gegen Wasserstoff erfährt. Unsere Versuche führen jedoch zu dem Ergebnis, daß die in *m*-Stellung befindlichen Bromatome gegen Wasserstoff schon ersetzt sind, bevor noch ein Chloratom austreten konnte.

Wir haben ferner auch die Entbromung des Trichlorbromphenols, welches, wie im vorangehenden dargelegt wurde, auf Grund seiner Bildung das 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) oder das 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX) sein kann, ausgeführt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig erhielten wir auch hier in glatter Reaktion das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI). Wir haben das Trichlorphenol durch Darstellung seines Anisols und seines Benzoylderivates identifiziert.

Daß das Trichlorbromphenol bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig glatt das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI) liefert, bestätigt die in der Arbeit von M. KOHN und F. RABINOWITSCH⁸ dem Trichlorbromphenol erteilte Struktur (XX); denn gewöhnliches 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI) kann sich nur aus dem 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (XX) durch Austritt eines zum Hydroxyl metaständigen Bromatoms und seine Substitution durch ein Wasserstoffatom, nicht aber aus dem 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenol (XIX) gebildet haben.

In der XXI. Mitteilung über Bromphenole ist von M. KOHN und A. ZANDMANN⁹ das durch Bromierung des *m*-Chlorphenols in Gegenwart von Eisen entstehende *m*-Chlortetrabromphenol beschrieben worden.

Zur Ergänzung der von M. KOHN und A. ZANDMANN vorliegenden Angaben über das *m*-Chlortetrabromphenol haben wir das *m*-Chlortetrabromphenol nochmals dargestellt, die Reinheit unseres

⁸ A. a. O.

⁹ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 341, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 341.

Körpers durch Analyse kontrolliert und durch Herrn Dr. HLA-WATSCH eine kristallographische Untersuchung vornehmen lassen.

Darstellung des 2,5-Dichlorphenols (II) aus dem 2,5-Dichloranilin.

Wir haben 2,5-Dichlorphenol aus *p*-Dichloranilin dargestellt; dabei hat sich folgende Arbeitsweise bewährt:

Das von der I. G. Farbenindustrie (Griesheim) uns zur Verfügung gestellte, etwas bräunliche *p*-Dichloranilin wurde zunächst zum Zwecke der Reinigung destilliert. Das Produkt zeigte den einheitlichen Siedepunkt 241—242°. Das Destillat ist farblos und erstarrt vollständig. 90 g des frisch destillierten *p*-Dichloranilins werden mit 300 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer Lösung 42 g Natriumnitrit in 300 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Die Diazolösung wird nun unter Kühlung vorsichtig in einen geräumigen Kolben mit 300 cm³ Wasser gegossen und unter Rückfluß 2 bis 3 Stunden über kleiner Flamme erhitzt.

Bei der Bereitung der Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure muß folgendes beachtet werden: Das Natriumnitrit wird in einer Reibschale fein zerpulvert und in sehr kleinen Portionen unter Kühlung und ständigem Schütteln in die Schwefelsäure eingetragen. Bei Nichtbeachtung dieser Maßregel wird die Lösung stark erhitzt und es entweichen stürmisch NO₂-Dämpfe, wodurch die Lösung für die Diazotierung unbrauchbar wird.

Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört und das Phenol sich als braun gefärbtes Öl am Boden des Gefäßes ausgeschieden hat, wird der Inhalt des Kolbens nach dem Abkühlen mit 300 cm³ Wasser versetzt und sofort einer Wasserdampfdestillation unterzogen. NOELTING und KOPP¹⁰ haben das Phenol zuerst mit Äther gesammelt und erst nach dem Abdestillieren des Äthers die Wasserdampfdestillation vorgenommen. In der Vorlage sammelt sich ein gelblich gefärbtes Öl, das jedoch rasch zu Kristallen erstarrt. Da das Phenol in Wasser erheblich löslich ist, haben wir die Flüssigkeit in der Vorlage mit Kochsalz gesättigt, dann das Phenol mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, den Äther abdestilliert und den Rückstand der

¹⁰ A. a. O.

Destillation unterzogen. Das 2, 5-Dichlorphenol siedet unzersetzt bei 209—211° unter normalem Druck. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 76 g = 86% der Theorie.

10 g 2, 5-Dichlorphenol werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge versetzt und unter Kühlung tüchtig geschüttelt. Hierbei scheidet sich das Benzoylderivat in weißen Kristallen aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol erhält man lange dünne Nadeln vom F. P. 69°.

5·229 mg Substanz lieferten 11·180 mg CO₂, und 1·44 mg H₂O.

Gef.: C 58·33, H 3·08%.

Ber. für C₁₃H₈O₂Cl₂: C 58·27, H 3·02%.

2, 5 - Dichloranisol (III).

20 g durch Destillation gereinigtes 2, 5-Dichlorphenol (II) werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge versetzt und eine Stunde unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Anisol scheidet sich als gelblich gefärbtes Öl ab. Nach dem Abkühlen wird das Anisol mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unterzogen.

Das 2, 5-Dichloranisol siedet unzersetzt bei 225—227° (unkorr.) unter einem Drucke von 752 mm. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche erst nach einiger Zeit zu Kristallen erstarrt.

2, 5-Dichlor-4, 6-Dinitroanisol (V).

Das durch Destillation gereinigte 2, 5-Dichloranisol (20 g) wird vorsichtig unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 80 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen. Es tritt heftige Reaktion ein. Man fügt 80 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu, läßt einige Minuten stehen und gießt schließlich in kaltes Wasser. Es scheidet sich eine ölige Masse aus, die beim Stehen zu gelben Kristallen erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und trocknet im Vakuum. Man kristallisiert aus 96%igem Alkohol, verreibt die umkristallisierte Substanz mit 3%iger Kalilauge, um alkalische Anteile zu entfernen, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert nochmals aus Alkohol um.

Das 2, 5-Dichlor-4, 6-Dinitroanisol bildet lichtgelbe derbe körnige Kristalle vom F. P. 61—62°.

5·300 mg Substanz lieferten 6·145 mg CO₂ und 0·71 mg H₂O.

Gef.: C 31·63, H 1·50%.

Ber. für C₇H₄Cl₂O₃N₂: C 31·45, H 1·51%.

2, 5 - Dichlor - 4, 6 - Dibromphenol (VI).

10 g *p*-Dichlorphenol (II) werden in 75 cm³ Eisessig gelöst und in einem Weithalskolben mit einer Lösung von 6½ cm³ Brom in 75 cm³ Eisessig unter Kühlung versetzt. (Für 2 Mole Brom sind theoretisch 19·62 g = 6·54 cm³ Brom erforderlich.) Das Gemisch wird einige Minuten stehen gelassen, dann in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert aus verdünntem Eisessig um. Feine dünne Nadeln vom F. P. 100½°.

Die Ausbeute an noch nicht umkristallisierter Substanz entspricht der Theorie.

5·234 mg Substanz lieferten 4·310 mg CO₂ und 0·28 mg H₂O.

Gef.: C 22·46, H 0·60%.

Ber. für C₆H₂OCl₂Br₂: C 22·45, H 0·63%.

2, 5 - Dichlor - 4, 6 - Dibromanisol.

10 g 2, 5-Dichlor-4, 5-Dibromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Das Anisol verreibt man mit Kalilauge, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus, trocknet im Vakuum und unterzieht es schließlich der Destillation.

Aus Alkohol kristallisiert das Anisol in dünnen Nadeln, die bei 86—87° schmelzen.

0·2593 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·1819 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 9·27%.

Ber. für C₇H₄OCl₂Br₂: OCH₃ 9·26%.

Das Anisol destilliert unzersetzt bei 303—307° (unkorr.) unter einem Druck von 749 mm.

Oxydation des 2, 5-Dichlor-4, 6-Dibromphenols (VI) zum 2, 5-Dichlor-6-Bromchinon (VII).

25 g rohes, trockenes 2, 5-Dichlor-4, 6-Dibromphenol (VI) werden in 125 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen. Es tritt

unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe heftige Reaktion ein, wobei das Phenol vollständig in Lösung geht. Man kühlt ab, gießt auf Eisstücke, saugt den sich dabei ausscheidenden Niederschlag ab und wäscht mit Wasser gut aus. Aus Alkohol kristallisieren goldgelbe Blättchen, die bei 161° schmelzen.

4·958 mg Substanz lieferten 5·195 mg CO_2 und 0·36 mg H_2O .

Gef.: C 28·58, H 0·81 %.

Ber. für $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{Br}$: C 28·15, H 0·39 %.

2, 5 - D i c h l o r - 6 - B r o m h y d r o c h i n o n (VIII).

15 g 2, 5-Dichlor-6-Bromchinon werden in einem Weithalskolben mit überschüssiger, starker, wässriger schwefliger Säure versetzt und unter Rückflußkühlung eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskristallisierte Hydrochinon abgesaugt und im Vakuum getrocknet, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierauf wurde der Rückstand mit der abfiltrierten, vakuumtrockenen Substanz vereinigt und in heißem Benzol gelöst, die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und heiß mit überschüssigem Ligroin versetzt, abgesaugt, mit Ligroin und schließlich mit Petroläther ausgewaschen.

Das auf diese Weise erhaltene reine Hydrochinon bildet Prismen vom F. P. 166° .

4·939 mg Substanz lieferten 5·100 mg CO_2 und 0·62 mg H_2O .

Gef.: C 28·16, H 1·40 %.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$: C 27·93, H 1·17 %.

5 g 2, 5-Dichlor-6-Bromhydrochinon werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in gewöhnlicher Weise benzyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es bildet körnige Kristalle vom F. P. 141° .

5·482 mg Substanz lieferten 10·445 mg CO_2 und 1·13 mg H_2O .

Gef.: C 51·98, H 2·31 %.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}$: C 51·51, H 2·38 %.

2, 5 - D i c h l o r - 3, 4, 5 - T r i b r o m p h e n o l (IX).

10 g 2, 5-Dichlorphenol werden in einer Porzellanschale mit einer Messerspitze feinsten Eisenpulvers verrieben, gelinde er-

wärmt und dann die dreifache der theoretisch erforderlichen Menge an Brom zugefügt. Wegen der Hygroskopizität des entstehenden Bromwasserstoffes muß der Rand der Schale ununterbrochen mit einer leuchtenden Flamme erhitzt werden, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Nur so gelingt eine vollständige Bromierung. Das unverbrauchte überschüssige Brom wird nach beendeter Reaktion auf dem siedenden Wasserbade verjagt. Zur Reinigung muß das Rohprodukt eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) erwärmt und sodann in der Reibschale gründlich verrieben werden. Die erhaltene feinpulvrige Substanz wird mit verdünnter Salzsäure, nachher mit Wasser gut gewaschen, um Brom und Eisenbromid vollständig zu entfernen.

Für die Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert, mit Wasser ausgewaschen und nachher über Schwefelsäure und Ätzkalk im Vakuum getrocknet.

Dünne Nadeln vom F. P. 206°.

Die Ausbeute an noch nicht umkristallisierter Substanz entspricht der Theorie.

2·913 mg Substanz lieferten 2·248 mg Halogen.

Gef.: Halogen 77·18%.

Ber. für $C_6HOCl_2Br_3$: Halogen 77·72%.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Güte, die Substanz kristallographisch zu untersuchen, und teilt darüber folgendes mit: Es gelang weder aus Alkohol noch aus Benzol noch aus schwach verdünntem Alkohol gute Kristalle zu ziehen, man erhält durchgängig nur dünne, an den Enden spießig verlaufende Nadeln ohne erkennbare Endflächen. Aber auch die Flächen der Orthodomenezone gaben sehr stark schwankende Werte (innerhalb 2—3° schwankend), so daß es nicht möglich war, einen Unterschied gegen andere Glieder der Reihe festzustellen. Sicher beobachtbar sind drei Flächenpaare, die den Flächen d (101), t ($\bar{1}01$) und r (001) bei Metachlortetrabromphenol entsprechen.

Die Winkel, die die drei Flächen miteinander bilden, sind: $d : r$ 56° 42' (56° 55'), $d : t = 57° 45'$ (57° 46'), $r : t = 64° 58'$ (65° 18'). (In Klammern die betreffenden Werte bei Metachlortetrabromphenol.)

Die optischen Eigenschaften sind die gleichen wie bei den

übrigen Gliedern der Gruppe (hohe Doppelbrechung, optische Achsen, Ebene senkrecht auf die Symmetrieebene, in der Längsrichtung α , vermutlich die spitze Bissextic).

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

15 g durch Bromierung des 2, 5-Dichlorphenols erhaltenes 2, 5-Dichlor-3, 4, 6-Tribromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in üblicher Weise methyliert. Das Anisol wird mit 10%iger Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Aus heißem Alkohol kristallisiert das Anisol in Nadeln, welche bei 143—144° schmelzen.

0.1492 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0.0846 g AgJ.

Gef.: OCH_3 7.49%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_2\text{Br}_3$: OCH_3 7.50%.

Das aus Alkohol umkristallisierte Anisol siedet unzersetzt bei 352—355° (unkorr.) bei 751 mm Druck.

Darstellung des 2, 4, 5 - Trichlorphenols (X) aus dem 2, 5 - Dichlorphenol (II) durch Chlorierung.

30 g durch Destillation gereinigtes 2, 5-Dichlorphenol werden in 200 cm^3 Eisessig gelöst und unter Kühlung etwas weniger als ein Mol verdünntes, trockenes Chlorgas eingeleitet. Das Chlor haben wir durch Einwirkung von $72\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ HCl (67 cm^3 HCl $D = 1.19 + 5\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Wasser) auf 11 g Kaliumpermanganat dargestellt, durch Leiten durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und mit CO_2 verdünnt. Das Einleiten des Chlors hat sehr langsam und unter fortwährendem Schütteln des Chlorierungskolbens zu erfolgen. Nachdem das ganze Chlor eingeleitet ist, wird einige Minuten stehen gelassen und dann in kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Trichlorphenol als gelblich gefärbtes Öl ab. Man sammelt es mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und unterzieht den Rückstand einer Destillation.

Durch Umkristallisieren des destillierten, durch darauffolgende Wasserdampfdestillation nochmals gereinigten Trichlorphenols aus Petroläther erhielten wir wollige Nadeln vom F. P. 63°.

Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß Trichlorphenol vorliegt:

I. 5·530 *mg* Substanz lieferten 7·400 *mg* CO₂ und 0·76 *mg* H₂O

II. 3·565 *mg* „ „ 1·902 *mg* Cl.

Gef.: I. C 36·51, H 1·54; II. Cl 53·35%.

Ber. für C₆H₃OCl₃: C 36·50, H 1·53, Cl 53·88%.

Das reine 2, 4, 5-Trichlorphenol destilliert unzersetzt bei 244—248° (unkorr.) unter einem Drucke von 746 *mm*.

10 *g* reines 2, 4, 5-Trichlorphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in üblicher Weise benzoyleiert. Das Benzoylderivat saugt man ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und läßt es im Vakuum trocknen.

Durch Umkristallisation aus heißem Alkohol feine, sehr dünne Nadeln vom F. P. 92—93°.

4·710 *mg* Substanz lieferten 8·930 *mg* CO₂ und 0·96 *mg* H₂O.

Gef.: C 51·73, H 2·28%.

Ber. für C₁₃H₇O₂Cl₃: C 51·76, H 2·34%.

2, 4, 5 - Trichloranisol (XIII).

20 *g* durch Chlorierung von 2, 5-Dichlorphenol gewonnenes und durch Destillation und nachherige Wasserdampfdestillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das ölige Anisol am Boden des Kolbens kristallinisch. Es wird mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Destillation unterzogen.

Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol Nadeln vom F. P. 77½°.

I. 4·630 *mg* Substanz lieferten 6·830 *mg* CO₂ und 1·02 *mg* H₂O

II. 3·679 *mg* „ „ 1·850 *mg* Cl.

Gef.: I. C 40·22, H 2·44; II. Cl 50·47%.

Ber. für C₇H₃OCl₃: C 39·73, H 2·38, Cl 50·32%.

Das 2, 4, 5-Trichloranisol siedet unzersetzt bei 252—255° (unkorr.) unter einem Druck von 742 *mm*.

2, 4, 5 - Trichlor - 3, 6 - Dibromphenol (XIV).

10 g durch Chlorierung des 2, 5-Dibromphenols und durch Destillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in einer Porzellanschale mit der theoretisch erforderlichen Menge Brom versetzt; es tritt heftige Reaktion unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Aufhören derselben streut man ein wenig Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und fährt mit dem Zusetzen von Brom fort. Da die geringste Menge von Feuchtigkeit die Reaktion verzögert, manchmal sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen des Randes der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn im ganzen 14 cm^3 Brom, d. i. die zweifache der theoretisch erforderlichen Menge, schon zugefügt ist, rührt man mit einem Glasstab um, verjagt das überschüssige Brom durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Drahtnetz und läßt eine Stunde stehen. Um das Eisenbromid in Lösung zu bringen, wird die steinharte Masse mit verdünnter Salzsäure verrieben und das Gemisch eine Stunde auf siedendem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Substanz neuerlich fein verrieben, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gründlich ausgewaschen.

Das 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol kristallisiert aus Eisessig in langen Nadeln vom F. P. 195° .

I. $4\cdot359\text{ mg}$ Substanz lieferten $3\cdot190\text{ mg}$ CO_2 und $0\cdot10\text{ mg}$ H_2O

II. $2\cdot728\text{ mg}$ „ „ „ $2\cdot030\text{ mg}$ Halogen.

Gef.: I. C $19\cdot97$, H $0\cdot26$; II. Halogen $74\cdot42\%$.

Ber. für $\text{C}_6\text{HOCl}_3\text{Br}_2$: C $20\cdot28$, H $0\cdot28$, Halogen $74\cdot94\%$.

5 g 2, 4, 5-Trichlor-3, 6-Dibromphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge in üblicher Weise benzyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Prismen vom F. P. 176° .

$5\cdot272\text{ mg}$ Substanz lieferten $6\cdot550\text{ mg}$ CO_2 und $0\cdot53\text{ mg}$ H_2O .

Gef.: C $33\cdot90$, H $1\cdot13\%$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2$: C $33\cdot98$, H $1\cdot10\%$.

2, 4, 5 - Trichlor - 6 - Bromphenol (XV).

5 g durch Destillation gereinigtes 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in 70 cm^3 Eisessig gelöst und unter Kühlung 2 cm^3 Brom

(theoretisch sind $6.48\text{ g} = 2.16\text{ cm}^3$ Brom erforderlich) in 75 cm^3 Eisessig hinzugegeben. Man gießt in kaltes Wasser, saugt den weißen, flockigen Niederschlag ab und wäscht mit viel Wasser gründlich aus.

Durch Umkristallisation aus Eisessig Nadeln vom F. P. 81° .

I. 5.100 mg Substanz lieferten 4.825 mg CO_2 und $0.48\text{ mg H}_2\text{O}$

II. 3.100 mg „ „ „ 2.100 mg Halogen.

Gef.: I. C 25.81, H 1.05; II. Halogen 67.74%.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Br}$: C 26.06, H 0.73, Halogen 67.43%.

5 g 2, 4, 4-Trichlor-6-Bromphenol werden mit überschüssigem Benzoylchlorid und 10%iger Kalilauge in üblicher Weise benzoyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Benzoylderivat kristallisiert aus 96%igem Alkohol in Prismen vom F. P. $116\text{--}117^\circ$.

5.376 mg Substanz lieferten 8.050 mg CO_2 und $0.79\text{ mg H}_2\text{O}$.

Gef.: C 40.85, H 1.64%.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}$: C 41.02, H 1.59%.

2, 4, 5 - Trichlor - 6 - Nitrophenol (XI).

5 g 2, 4, 5-Trichlorphenol werden in Eisessig gelöst und die Lösung mit farbloser, konzentrierter Salpetersäure versetzt. Man läßt einige Minuten stehen, gießt in kaltes Wasser und saugt den ausgeschiedenen, gelben Niederschlag ab, wäscht mit viel Wasser gründlich aus und trocknet schließlich im Vakuum.

Durch Umkristallisation aus Ligroin bei Zusatz einer Spur Petroläther erhält man das reine 2, 4, 5-Trichlor-6-Nitrophenol in gelben Prismen vom F. P. 81° .

Eine Probe des Nitrophenols gibt mit Kalilauge ein schwer lösliches, rotes Kalisalz, mit Natronlauge ein ähnliches (etwas lichter gefärbtes) Natriumsalz.

I. 5.494 mg Substanz lieferten 6.000 mg CO_2 und $0.58\text{ mg H}_2\text{O}$

II. 4.995 mg „ „ „ $0.237\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 17.5° und 766 mm Druck.

Gef.: I. C 29.79, H 1.18; II. N 5.64%.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{NCl}_3$: C 29.71, H 0.83, N 5.78%.

Entbromung des 2, 4, 6-Trichlor-4, 5-Dibromphenols (XVI) zum 2, 4, 6-Trichlorphenol (XVIII).

50 g rohes 2, 4, 5-Trichlor-4, 5-Dibromphenol (XVI)¹¹ werden mit 50 g Zinkstaub vermischt und das Gemisch in einem Kolben mit 150 cm³ Eisessig versetzt und unter Rückflußkühlung 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Während der Erhitzungsdauer muß sehr häufig geschüttelt werden. Dann gießt man den Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter in ein Gefäß mit 2 l kaltem Wasser; es scheidet sich sofort ein schneeweißer Niederschlag ab. Es empfiehlt sich, während des Hineinfiltrierens ins Wasser dasselbe mit einem Glasstabe tüchtig umzurühren. Man läßt den Niederschlag absetzen, dekantiert, saugt ab und trocknet im Vakuum.

Durch Umkristallisation aus verdünntem Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 67½°.

Das Entbromungsprodukt (2, 4, 6-Trichlorphenol) destilliert unzersetzt bei 245—252° (unkorr.).

10 g des destillierten durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig aus dem 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dibromphenol (XVI) erhaltenen 2, 4, 6-Trichlorphenols (XVIII) wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in üblicher Weise methyliert. Nach dem Erkalten sammelt man das Anisol mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und unterzieht den Rückstand einer Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Durch Umkristallisation aus Alkohol erhält man Nadeln, welche bei 61—62° schmelzen.

0·1512 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·1664 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 14·54%.

Ber. für O₇H₅OCl₃: OCH₃ 14·67%.

Das so erhaltene 2, 4, 6-Trichloranisol¹² destilliert bei 235 bis 238° (unkorr.) unter einem Drucke von 758 mm.

5 g 2, 4, 6-Trichlorphenol (gewonnen durch Entbromung des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dibromphenols) werden mit überschüssigem

¹¹ Dargestellt nach M. KOHN und G. DÖMÖTOR, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 212.

¹² M. KOHN und M. HELLER, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 95, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 95, haben den Siedepunkt 238—240° gefunden.

Benzoylchlorid und Kalilauge in gewöhnlicher Weise benzyliert. Das Benzoylderivat wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Kristalle vom F. P. $75\frac{1}{2}^{\circ}$.

Entbromung des 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenols (XX) zum 2, 4, 6-Trichlorphenol (XXI).

Für unsere Versuche haben wir eine Substanz benützt, die von F. RABINOWITSCH im hiesigen Laboratorium seinerzeit bereitete worden ist. Eine Probe haben wir aus verdünntem Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert und den F. P. 73° gefunden. Für die Entbromung haben wir das Rohprodukt verwendet.

50 g rohes 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol wurden mit 50 g Zinkstaub innig vermischt, das Gemisch in einem Weithalskolben mit 125 cm^3 Eisessig versetzt und bei häufigem Umschütteln unter Rückflußkühlung 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Anfangs tritt sehr stürmische Reaktion ein, dann kocht die Flüssigkeit ruhig und gleichmäßig. Man gießt durch ein Faltenfilter in viel kaltes Wasser, läßt den sich ausscheidenden weißen Niederschlag absetzen, dekantiert, saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet schließlich im Vakuum.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man Nadeln vom F. P. $67\text{--}68^{\circ}$. Das durch Entbromung des 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenols erhaltene 2, 4, 6-Trichlorphenol destilliert unzersetzt bei $244\text{--}246^{\circ}$ unter einem Drucke von 748 mm.

5 g dieses durch Destillation gereinigten 2, 4, 6-Trichlorphenols wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid und Kalilauge in der üblichen Weise benzyliert. Das vakuumtrockene Benzoylderivat wurde aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom F. P. $75\frac{1}{2}^{\circ}$.

17 g durch Destillation gereinigtes 2, 4, 6-Trichlorphenol aus 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge in der üblichen Weise methyliert. Das Anisol wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Anisol kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom F. P. $61\text{--}62^{\circ}$.

0.1125 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0.1248 g AgJ.

Gef.: OCH_3 14.66%.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$: OCH_3 14.67%.

Wir haben zum Vergleiche uns aus reinem 2, 4, 6-Trichlorphenol (Kahlbaum) das Anisol sowie das Benzoylderivat dargestellt.

2, 4, 6 - T r i c h l o r a n i s o l.

Das Anisol¹³ bildet Nadeln (Säulen) vom F. P. 61—62°.

0·2136 g Substanz lieferten nach ZEISEL 0·2357 g AgJ.

Gef.: OCH₃ 14·58%.

Ber. für C₇H₅OCl₃: OCH₃ 14·67%.

Das aus Alkohol umkristallisierte Benzoylderivat bildet Nadeln vom F. P. 75°.

3 - C h l o r - 2, 4, 5, 6 - T e t r a b r o m p h e n o l.

Wir haben das *m*-Chlortetrabromphenol nach den Angaben von M. KOHN und A. ZANDMANN¹⁴ dargestellt.

3·190 mg Substanz lieferten 2·537 mg Halogen.

Gef.: Halogen 79·53%.

Ber. für C₆HOCIBr₄: Halogen 79·95%.

Herr Dr. HLAWATSCH hatte die Güte, diese Substanz kristallographisch zu messen, und teilt folgendes mit:

Beim Umkristallisieren aus Benzol konnten aus den mir zuerst übergebenen Kristallen nur ein einziges Mal meßbare, sehr lange, dünne Nadeln erhalten werden, die in ihren optischen wie kristallographischen Eigenschaften ganz analog denen des 3, 5-Chlors und der 3, 4, 5-Cl-Verbindung waren. Die Doppelbrechung schien etwas höher zu sein als bei der zweitgenannten Substanz.

An Flächen wurden beobachtet: *r* (001), *d* (101), *t* ($\bar{1}01$), *h* (100) und *m* (110), außerdem aber noch Flächen an einem Kristall, deren Index noch nicht sichergestellt werden konnte, da die Vermutung, daß Zwillingsbildung nach *d* vorlag, bestand. Die Projektion auf (010) lieferte jedoch keinen Anhaltspunkt. Die Flächen sollten danach ($\bar{2} \cdot 0 \cdot 11$), (103) und 702) sein. Die Dichte, mittels Schwebemethode bestimmt, ergab 2·968.

¹³ Kristallmessung des 2, 4, 6-Trichloranisols von K. HLAWATSCH, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 355, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 355.

¹⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 341, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 341.

Später wurde mir eine andere Präparation derselben Substanz übergeben, die aus Benzol ebenfalls nur schlecht meßbare Kristalle gab, aus Alkohol nur spießige Kristallbündel, die einer Messung ganz unzugänglich waren. Die aus Benzol erhaltenen waren meist nach d etwas abgeplattete Nadeln, die Fläche d selbst war meist gekrümmt und die Kristalle liefen daher meist in eine scharfe Schneide aus, ein einziges zeigte eine gute Endfläche (n), die dem Index (120) bei gleicher Aufstellung wie bei der ersten entsprach. Es wurden darum nur zwei Kristalle gemessen, die aber zweifelsohne andere, wenn auch ähnliche Winkel in der Orthodomenzone besaßen als die erstdargestellte.

In der folgenden Tabelle sind die Positionswinkel nebeneinander gestellt.

Bbe.	Symbol Gdt.	Symbol Miller	Erstgelieferte		Zweitgelieferte	
			ξ_0	$90-\eta$	ξ_0	$90-\eta$
h	$\infty 0$	(100)	89° 00'	89° 56'	90° 90' (Ausgang)	90° —'
r	0	(001)	5 28	90 01	7 36	90 —
d	$\frac{10}{10}$	(101)	62 23	89 58	63 46	ca. 86°
t	$\frac{10}{10}$	($\bar{1}$ 01)	— 59 50	90 02	— 60 26	89 53
m	∞	(110)	89 40	26 14	(90	26° 55') (ber.)
n	$\infty 2$	(120)	—	—	90 41	14—15

Zu bemerken ist, daß der Ausgangspunkt bei I nach der Zonenformel berechnet wurde und dann, da h schlechtes Signal gab, m für μ mit halbem Gewicht eingeführt wurde, die Differenz ist also sicher zu groß, um auf gewöhnliche Ausbildungsfehler zurückgeführt werden zu können.

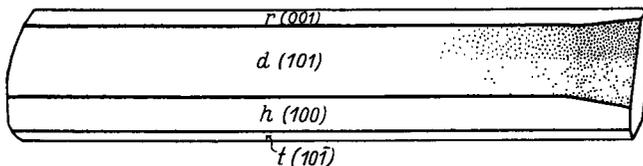


Fig. 1

Die Figur zeigt die Ausbildung der zweitdargestellten Kristalle.

Für I berechnen sich die Elemente wie folgt: $p_0 = 1.8078$, $q_0 = 3.6672$; $a : b : c = 2.0381 : 1 : 3.6857$; $\mu = 180 - \beta = 84^\circ 26\frac{2}{3}'$; aus dem Molekulargewicht 444.34 und der oben angeführten Dichte

berechnen sich die topischen Parameter: $\chi = 5.535$, $\psi = 2.7158$, $\omega = 10.021$.

Für II: $p_0 = 1.8794$, $q_0 = 3.7002$, $\mu = 180 - \beta = 82^\circ 24'$; $a : b : c = 1.9862 : 1 : 3.733$ (Dichte konnte nicht bestimmt werden).

Die optischen Eigenschaften ließen keine Identifizierung bzw. Unterscheidung zu. Die Kristalle von II waren übrigens, anscheinend durch Zersetzungsvorgänge, mehr bräunlich gefärbt¹⁵.

Der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, welche diese Arbeit durch Gewährung einer Subvention aus dem van 't Hoff-Fonds gefördert hat, sagen wir den ehrerbietigsten Dank. Dêsgleichen danken wir verbindlichst der I. G. Farbenindustrie (Werk Griesheim) für die unentgeltliche Überlassung des *p*-Dichloranilins.

¹⁵ Die Genauigkeit auf 4 Dezimalen ist nur zur Rechnungskontrolle.