

Neue Beobachtungen über Halogenphenole

XIV. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld

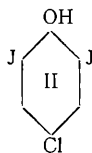
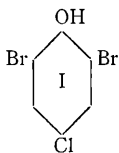
Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

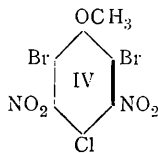
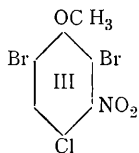
In den vorangegangenen Abhandlungen sind die Ergebnisse der Untersuchungen über verschiedene Bromierungsprodukte des Phenols mitgeteilt worden. In den folgenden Blättern berichten wir zunächst über die Bromierung und die Jodierung des *p*-Chlorphenols.

Die Bromierung des *p*-Chlorphenols zum 2,6-Dibrom-4-chlorphenol (I) in wässriger Lösung verläuft normal, wenn die berechneten Mengen Brom (zwei Mole) in Form einer Brombromkaliumlösung zur Wirkung gebracht

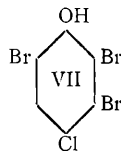
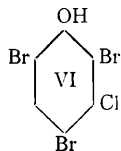
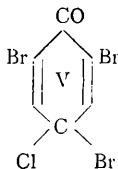


werden. Bei der Jodierung in alkalischer Lösung erhält man glatt die entsprechende Chlorjodverbindung, das *o,o*-Dijod-*p*-chlorphenol (II). Die beiden Phenole (I, II) liefern bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in guter Ausbeute die zugehörigen Anisole. Das Dibrom-*p*-chloranisole gibt bei der Nitrierung je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, Dibrom-*p*-chlormono-(III)-, beziehungsweise Dibrom-*p*-chlordinitroanisole (IV). Die Entmethylierung des letzteren durch Kochen mit einem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch führt zum 2,6-Dibrom-4-chlor-3,5-dinitrophenol.

¹ XIII. Mitteilung: M. Kohn und M. Heller, Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern.



Um die Einführung eines dritten Bromatoms in das *p*-Chlorphenol vorzunehmen, mußten wir es in eine dem Tribromphenolbrom analoge Verbindung, das Dibrom-*p*-chlorphenolbrom (V), überzuführen und das letztere mit konzentrierter Schwefelsäure in das entsprechende Tribromchlorphenol umzulagern versuchen. Dies schien uns deshalb besonders interessant, weil wir erwarten konnten, dadurch die Frage zu entscheiden, ob bei der Umlagerung eines solchen Ketobromids (V) von den an das zur Carbonylgruppe *p*-ständige C-Atom gebundenen beiden Halogenatomen das Chloratom oder das Bromatom die *m*-Stellung aufsuchen, ob also das



1-Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlorbenzol (VI) oder das 1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol (VII) entstehen wird. Ebenso interessant erschien es uns, festzustellen, welches dieser beiden Halogenatome bei der Reduktion des Ketobromids (V) in der *p*-Stellung verbleibt und welches austritt. Denn wenn auch aus den Untersuchungen von M. Kohn und N. L. Müller¹, die festgestellt haben, daß Trichlorphenol im Gegensatz zum Tribromphenol bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid unverändert bleibt, hervorgeht, daß das Chloratom weniger beweglich ist als das Bromatom, so war es doch keineswegs sicher, wie sich das Chloratom hier verhalten wird, zumal beide zur Carbonylgruppe *p*-ständigen Halogenatome ganz in der gleichen Weise im Ringe gebunden sind.

Bezüglich der Darstellung eines derartigen Ketobromids (V) haben wir, mit Rücksicht darauf, daß sich einfaches Phenol nach der Vorschrift von Benedikt² mit überschüssigem Bromwasser leicht und rasch unter Aufnahme von vier Bromatomen in das Tribromphenolbrom umwandelt, gehofft, daß diese Reaktion auch beim *p*-Chlorphenol ebenso verlaufen wird. In der Folge hat sich aber diese Annahme als trügerisch erwiesen. Denn zuerst hat die Behandlung mit überschüssigem Bromwasser, wie auch die von

¹ Monatshefte 1909, 407.

² Ann. 199, 128.

Herrn S. Sussmann¹ im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete, verbesserte Methode zur Darstellung von Tribromphenolbrom, bei der eine starke, wässrige Brombromkaliumlösung zur Anwendung gelangt, die Umwandlung des *p*-Chlorphenols in das gesuchte Ketobromid, das Dibrom-*p*-chlorphenolbrom (V), nicht herbeiführen können. Wir waren also zur Anschauung genötigt, daß das *p*-ständige Chloratom die Aufnahme eines dritten Bromatoms in das Molekül irgendwie verhindert. Es fiel wohl bei jedem Versuche ein anscheinend gelber Niederschlag aus; brachte man aber etwas davon auf eine Tonplatte, so sah man, daß die gelbe Farbe nur durch anhaftendes Brom hervorgerufen wurde und daß nach dem Verdampfen des Broms rein weißes Dibrom-*p*-chlorphenol zurückgeblieben war. Trotz dieser entmutigenden Erscheinungen später ausgeführte Versuchsreihen haben aber schließlich ergeben, daß ein drittes Bromatom unter Bildung des erwarteten Dibromchlorphenolbroms (V) doch fixiert wird, wenn man eine Brombromkaliumlösung auf das in viel Wasser gelöste Chlorphenol mehrere Tage hindurch einwirken läßt. Eine nach diesem Zeitpunkte auf eine Tonplatte gebrachte Probe bleibt auch nach dem völligen Verdunsten des anhaftenden Broms satt gelb. Es vollzieht sich also die Aufnahme des dritten Bromatoms, für die wir, weil sie zum Ketobromid führt, der Abkürzung halber die Bezeichnung »Ketobromierung« vorschlagen möchten, beim *p*-Chlorphenol weit langsamer als beim gewöhnlichen Phenol. Daß diese Verzögerung aber nicht bei allen Chlorphenolen eintreten muß, wird in einer später mitzuteilenden Arbeit aus dem hiesigen Laboratorium gezeigt werden.

Bei der Reduktion des Ketobromids mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wurde das Dibrom-*p*-chlorphenol (I) erhalten. Es ist somit das zur Carbonylgruppe *p*-ständige Bromatom ausgetreten, während das in der gleichen Weise gebundene Chloratom in der *p*-Stellung verblieben ist. Das entstandene Dibrom-*p*-chlorphenol wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, ferner durch die Methylierung und die Destillation des erhaltenen Anisols einwandfrei identifiziert.

Die Umlagerung des neuen Ketobromids (V) zum Tribromchlorphenol (VI oder VII) durch Umschmelzen unter konzentrierter Schwefelsäure ließ sich verhältnismäßig leicht bewerkstelligen. Zur Entscheidung der Frage, ob sich in dem neuen Tribromchlorphenol das Chloratom oder das Bromatom in der *p*-Stellung befindet, haben wir eine ältere, noch nicht veröffentlichte Beobachtung des Herrn S. Sussmann aus dem hiesigen Laboratorium mit bestem Erfolge benutzen können. Herr S. Sussmann hat nämlich gezeigt, daß Tetrabromphenol beim Auflösen in rauchender Salpetersäure das Tribromchinon (VIII) liefert, eine Substanz, welche viel früher

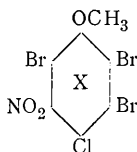
¹ Wird in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Sarauw¹ durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid gewonnen hatte. Es wird somit bei dieser Oxydation das zur Hydroxylgruppe *p*-ständige Bromatom unter dem Einflusse der Salpetersäure eliminiert. In unserem Falle (VI oder VII) war bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das neue Tribromchlorphenol die Entstehung des 2, 6-Dibrom-3-chlorchinons (IX) oder des Tribromchinons (VIII) zu erwarten.



Das von uns erhaltene Chinon ist jedoch chlorfrei und wurde durch die Schmelzpunktbestimmung und die Analysen als das Tribromchinon erkannt. Dadurch ist der einwandfreie Beweis erbracht, daß sich bei der Umlagerung des Chlorketobromids (V) in das isomere Tribromchlorphenol das Bromatom in die *m*-Stellung verschiebt, während das Chloratom in der *p*-Stellung bleibt, sich also auch hier als nicht so beweglich wie das Bromatom erweist. Daraus geht somit hervor, daß das neue Tribromchlorphenol das 1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol (VII) sein muß.

Zur genauen Charakterisierung dieses Tribrom-*p*-chlorphenols haben wir auch einige seiner Derivate dargestellt. So erhielten wir bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in guter Ausbeute das schön krystallisierende Tribrom-*p*-chloranisol, welches beim Auflösen in rauchender Salpetersäure glatt das Tribrom-*p*-chlornitroanisol (X) liefert. Bei der



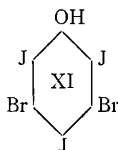
Entmethylierung dieser Substanz entsteht das Tribrom-*p*-chlor-*m*-nitrophenol.

Da sich das *p*-Chlorphenol als so leicht jodierbar erwiesen hat, haben wir auch die Jodierung des 3, 5-Dibromphenols² untersucht. Insbesondere schien es uns wichtig, zu ermitteln, wie viele

¹ Ann. 209, 116.

² M. Kohn und A. Fink, Mon. 44, 171 f. (1923).

Jodatome hier überhaupt eintreten können. Die Analysen des durch Einwirkung von drei Molen Jod in alkalischer Lösung auf das 3,5-Dibromphenol erhaltenen Körpers haben gelehrt, daß drei Jodatome aufgenommen wurden. Man erhält das 3,5-Dibrom-2,4,6-trijodphenol (XI).



Vor langer Zeit hat Lautemann¹ durch Kochen von Trijodphenol mit Sodalösung einen schön roten, jedoch amorphen Körper erhalten. Nun hat vor kurzem Vortmann² dieses Lautemann'sche Rot durch Kochen von Trijodphenol mit Kaliumpersulfat und Soda neuerlich dargestellt und untersucht. Er hält es in Übereinstimmung mit anderen Chemikern für ein Tetrajoddiphenochinon und nimmt an, daß dieses durch Verkettung zweier Moleküle Trijodphenol durch Oxydation und gleichzeitigen Austritt der zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Jodatome entstanden ist. Unsere Versuche, aus den von uns neu dargestellten Jodphenolen, dem Dijod-*p*-chlorphenol (II) und dem Trijoddibromphenol (XI), nach den Angaben von Vortmann dem Lautemann'schen Rot analoge Substanzen darzustellen, lieferten unter Jodaustritt wohl amorphe, jedoch nicht rote, sondern grauviolette Körper. Die Annahme Vortmanns, daß Lautemann'sches Rot durch Verkettung zweier Trijodphenolmoleküle unter Austritt *p*-ständigen Jods entsteht, wird durch unsere Beobachtungen wohl nicht widerlegt. Aber seine Interpretation wird mit Rücksicht darauf, daß es sich beim *o,o*-Dijod-*p*-chlorphenol nur um den Austritt *o*-ständigen Jods handeln kann, jedenfalls dahin erweitert werden müssen, daß auch *o*-ständiges Jod sich an der Bildung derartiger Substanzen beteiligen kann.

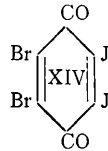
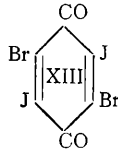
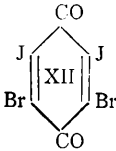
Wir versuchten nun, das Trijoddibromphenol (XI) auf andere Weise zu oxydieren. Wir ließen auf dasselbe rauchende Salpetersäure einwirken und erhielten in guter Ausbeute eine Substanz, die in der Anhäufung rotgelb aussieht, sich aber unter dem Mikroskop als aus goldgelben, rhombischen Blättchen bestehend erwiesen hat. Die Analysen dieses Oxydationsproduktes lassen keinen Zweifel, daß es sich hier um Dibromdijodchinon handelt. Aus der Bildungsweise geht hervor, daß das *m,m*-Dibrom-*m,m*-dijodchinon (3,5-Dibrom-2,6-dijodchinon, XII) vorliegen muß. Bekanntlich stößt die Darstellung von Jodchinonen im allgemeinen auf große Schwierig-

¹ Ann. 120, 307.

Ber. 56, 236 und 241.

keiten¹, so daß die Zahl der bisher in der Literatur beschriebenen Repräsentanten dieser Reihe sehr spärlich ist, während andererseits einige Chlorchinone, Bromchinone und Chlorbromchinone dargestellt und genau beschrieben worden sind.

Torrey und Hunter², die angeben, ein Dibromdijodchinon erhalten zu haben, machen über seine Struktur keinerlei Mitteilungen. Die genannten Autoren haben nämlich bei dem Versuch, aus Bromanil durch Behandlung mit Jodkalium Jodanil zu gewinnen, neben Jodanil in der Hauptsache Dibromdijodchinon und Bromtrijodchinon erhalten. Es ist klar, daß sie bei dieser Darstellungsweise, ganz abgesehen von der Schwierigkeit der Trennung der verschiedenen hierbei entstehenden Chinone, nicht angeben konnten, welches der drei theoretisch möglichen, isomeren Dibromdijod-



chinone (XII, XIII, XIV) sie unter den Händen hatten.

o, *o*-Dibrom-*p*-chlorphenol (1-Oxy-2, 6-dibrom-4-chlorbenzol, I).

20 g *p*-Chlorphenol (Kahlbaum oder Schuchardt) werden mit 400 cm³ Wasser in einer Stöpselflasche geschüttelt, bis sie eine gleichmäßige Suspension bilden. Hierauf werden 45 g Kaliumbromid in 130 cm³ Wasser gelöst, 16 cm³ Brom (zwei Mole) zugefügt und solange umgeschwenkt, bis sich alles Brom gelöst hat. Die so bereitete Brombromkaliumlösung fügt man unter Umschütteln in mehreren Anteilen zur Chlorphenollösung und schüttelt, bis alles Brom verbraucht ist. Der hierbei entstandene weiße, voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält lange, dünne Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 90° (korr.).

1. 4·152 mg Substanz lieferten 3·84 mg CO₂ und 0·44 mg H₂O.
 2. 4·142 mg 2·824 mg Halogen (Cl+Br).

Gefunden: 1. 25·22% C; 1·19% H.
 2. 68·18% Cl+Br.

Berechnet für C₆H₃OClBr₂: 25·13% C; 1·05% H; 68·24% Cl+Br.

Vgl. z. B. S. Levy und G. Schulz, Ann. 210, 133 (1881).

² Am. Soc. 34, 702 (1912); Zentr. 1912, II, 110.

***o, o*-Dibrom-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 6-dibrom-4-chlorbenzol).**

Das rohe Dibrom-*p*-chlorphenol wird in alkalischer Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat in der üblichen Weise methyliert. Schon nach wenigen Minuten fällt der Methyläther krystallinisch aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten wird das unterdessen erstarrte Anisol abgesaugt, mit Wasser in der Reibschale verrieben, gut nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Dann unterwirft man es aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Die Substanz geht bei 749 *mm* nahezu ohne Vorlauf zwischen 265 und 270° (unkorr.) unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem schneeweißen Krystallkuchen. Aus Alkohol umkrystallisiert, liefert das Anisol weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 74°

0·1323 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1000 *g* AgJ.

Gefunden: 9·99⁰/₁₀ OCH₃.

Berechnet für: C₇H₅OClBr₂: 10·32⁰/₁₀ OCH₃.

***o, o*-Dibrom-*p*-chlor-*m*-nitroanisol (III).**

6 *g* destillierten Dibrom-*p*-chloranisols werden bei gewöhnlicher Temperatur in 50 *cm*³ rauchende Salpetersäure eingetragen und bis zur völligen Lösung umgeschüttelt. Die rot gefärbte Lösung wird unter Umrühren in mehreren Anteilen in einen halben Liter kalten Wassers gegossen, der entstandene flockige Niederschlag abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 58° Die Analysen ergaben:

1. 10·350 *mg* Substanz lieferten 0·405 *cm*³ N bei 720 *mm* und 19°

2. 0·2654 *g* nach Zeisel 0·1761 *g* AgJ.

Gefunden: 4·33⁰/₁₀ N; 8·77⁰/₁₀ OCH₃.

Berechnet für C₇H₄O₃NClBr₂: 4·05⁰/₁₀ N; 8·97⁰/₁₀ OCH₃.

***o, o*-Dibrom-*p*-chlordinitroanisol (IV).**

13 *g* destillierten Dibrom-*p*-chloranisols werden in mehreren Anteilen bei gewöhnlicher Temperatur in 130 *cm*³ rauchender Salpetersäure, die sich in einem 500 *cm*³ fassenden, weithalsigen Kolben befindet, unter Umschütteln eingetragen. Nach kurzer Zeit hat sich alles mit hellroter Farbe klar gelöst. Sollte sich das Ge-

misch erwärmen, so kühlt man durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser. Nun trägt man unter Kühlung 70 bis 80 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in Anteilen von je zirka 20 cm^3 in die Lösung ein. Vor dem jeweiligen Zufügen eines weiteren Anteiles muß sich das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Nach dem Eintragen von zirka 60 cm^3 Schwefelsäure trübt sich die Lösung und es beginnen sich feine Krystalle auszuscheiden. Man fügt den Rest der Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und läßt das Gemisch fünf Minuten stehen, dann gießt man unter ständigem Umrühren in mehreren Anteilen in einen Liter kalten Wassers, in dem sich Eisstücke befinden. Man läßt absitzen, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Aus Alkohol krystallisiert das Dinitroanisol in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° (korr.).

1. 4·095 mg Substanz lieferten 0·247 cm^3 N bei 730 mm und 19°
 0·2568 g nach Zeisel 0·1597 g AgJ.

Gefunden: 1. 6·77 $\frac{0}{0}$ N.
 8·22 $\frac{0}{0}$ OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₃N₂ClBr₂: 7·17 $\frac{0}{0}$ N; 7·94 $\frac{0}{0}$ OCH₃.

o, o-Dibrom-*p*-chlordinitrophenol.

5 g reinen, trockenen Dibrom-*p*-chlordinitroanisols werden in einem 100 cm^3 fassenden Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 20 cm^3 Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann durch den Kühler, dessen Schliff man vorteilhaft mit sirupöser Phosphorsäure dichtet, 5 cm^3 rauchende (66 $\frac{0}{0}$ ige) Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht auf dem Drahtnetz 1 $\frac{1}{4}$ Stunden, während welcher Zeit noch zweimal je 5 cm^3 Bromwasserstoffsäure zugefügt werden. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 300 bis 400 cm^3 Wasser, saugt ab, löst, eventuell unter Erwärmen, in verdünnter Kalilauge, gießt durch ein Faltenfilter, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol um. Schmelzpunkt 191° (korr.). Die Substanz liefert, mit Kalilauge übergossen, ein gelbes Kaliumsalz.

1. 4·329 mg Substanz lieferten 3·100 mg CO₂ und 0·19 mg H₂O.
 8·510 mg 0·605 cm^3 N bei 718 mm und 15°
 3. 4·120 mg 0·270 cm^3 N bei 733 mm und 19°

Gefunden: 1. 19·53 $\frac{0}{0}$ C; 0·49 $\frac{0}{0}$ H.

7·96 $\frac{0}{0}$ N.

3. 7·39 $\frac{0}{0}$ N.

Berechnet für C₆H₃O₅N₂ClBr₂: 19·12 $\frac{0}{0}$ C; 0·27 $\frac{0}{0}$ H; 7·44 $\frac{0}{0}$ N.

Ketobromierung des *p*-Chlorphenols (Darstellung des Tribromchlorcyklohexadienons, V).

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

Reduktion des Ketobromids zu *o, o*-Dibrom-*p*-chlorphenol (I).

Einige Gramm des Ketobromids werden mit Alkohol erhitzt, starke, wässrige, schweflige Säure zugefügt und gekocht, bis Entfärbung eintritt und die Hauptmenge weiß wird. Das Reaktionsprodukt geht auf weiteren Alkoholzusatz in der Hitze in Lösung. Man gießt heiß durch ein Faltenfilter und fällt das Filtrat durch einen Überschuß kalten Wassers. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, in 20%iger Kalilauge gelöst, stark verdünnt, neuerlich filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die erhaltene weiße Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 89°. Nach der in der vorhin beschriebenen Weise (p. 7) erfolgten Methylierung geht das Anisol bei 750 mm zwischen 266 und 270° unzersetzt über. Das krystallinisch erstarrte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 74°. Mischschmelzpunkt mit reinem Dibrom-*p*-chloranisol vom F. P. 74° ergab keine Depression. Die bei der Reduktion des Dibromchlorphenolbroms (V) erhaltene Substanz ist also *o, o*-Dibrom-*p*-chlorphenol.

Tribrom-*p*-chlorphenol(1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol, VII).

Das auf dem Tonteller an der Luft getrocknete Ketobromid wird in einen weithalsigen Kolben gebracht, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetz unter ständigem Umschwenken allmählich solange erwärmt, bis die Sub-

stanz gerade zu einem gelben Öle zusammenschmilzt, das sich am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt. Freies Brom darf dabei nicht entweichen. Man läßt nun erkalten, gießt die überstehende Schwefelsäure, die sich während der Reaktion grün und dann immer dunkler gefärbt hat, in kaltes Wasser ab, wäscht das inzwischen zu einem harten Kuchen erstarrte Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser nach, löst es in möglichst wenig heißen Alkohols auf und gießt die alkoholische Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser. Man saugt ab, löst in 20%iger Lauge, verdünnt stark mit Wasser, gießt durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so behandelte Reaktionsprodukt ist noch immer stark unreinigt. Man löst wiederum in heißem Alkohol und gießt unter gutem Umrühren in viel heißes Wasser. Die Substanz krystallisiert beim Erkalten in langen, dünnen Nadeln aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure wird schließlich die Mutterlauge farblos und man erhält ein rein weißes Produkt vom Schmelzpunkt 104°

1. 3·980 mg Substanz lieferten 2·88 mg CO₂ und 0·26 mg H₂O.

2. 3·768 mg 2·836 mg Cl+Br.

Gefunden: 1. 19·73% C; 0·73% H.

2. 75·27% Cl+Br.

Berechnet für C₆H₂OClBr₂: 19·70% C; 0·55% H; 75·37% Cl+Br.

Für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate konnte jedoch die nur einmal umkrystallisierte Substanz verwendet werden.

Oxydation des Tribrom-*p*-chlorphenols zu Tribromchinon.

10 g Tribrom-*p*-chlorphenol werden in 30 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich sofort mit roter Farbe in der Säure, ohne daß eine wesentliche Erwärmung eintritt. Man gießt unter Umrühren in zirka 300 cm³ kalten Wassers. Das Tribromchinon scheidet sich sofort als gelber, flockiger Niederschlag ab, wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 149° Sarauw¹ gibt den Schmelzpunkt des aus Tribromhydrochinon durch Oxydation mit Eisenchlorid gewonnenen Tribromchinons mit 147° an. Die Analysen ergaben:

1. 0·1426 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne² 0·2345 g AgBr.

0·1257 g

0·2059 g AgBr.

¹ A. a. O.

² H. Emde, Ch. Ztg. 1911, 35, 450 ff.

Gefunden: 1. $69 \cdot 98 \frac{0}{10}$ Br.

2. $69 \cdot 71 \frac{0}{10}$ Br.

Berechnet für $C_6HO_2Br_3$: $69 \cdot 57 \frac{0}{10}$ Br.

Tribrom-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol).

Das nach dem ersten Umkrystallisieren gewonnene Tribrom-*p*-chlorphenol (VII) wird in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Das entstandene Anisol liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, kurze, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 94° (korr.).

1. $0 \cdot 2053$ g Substanz lieferten $0 \cdot 1661$ g CO_2 und $0 \cdot 0215$ g H_2O .

$0 \cdot 2388$ g nach Zeisel $0 \cdot 1443$ g AgJ.

3. $0 \cdot 3504$ g $0 \cdot 2049$ g AgJ.

Gefunden: 1. $22 \cdot 07 \frac{0}{10}$ C; $1 \cdot 17 \frac{0}{10}$ H.

2. $7 \cdot 98 \frac{0}{10}$ OCH_3 .

3. $7 \cdot 73 \frac{0}{10}$ OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_4OClBr_3$: $22 \cdot 13 \frac{0}{10}$ C; $1 \cdot 05 \frac{0}{10}$ H; $8 \cdot 17 \frac{0}{10}$ OCH_3 .

Tribrom-*p*-chlornitroanisol (1-Methoxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlor-5-nitrobenzol).

10 g reinen Tribrom-*p*-chloranisols werden in mehreren Anteilen in 100 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen. Sollte Erwärmung eintreten, so kühlt man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser. Sobald die ganze Substanz gelöst ist, gießt man die rot gefärbte Lösung in 300 cm^3 Eiswasser und rührt gut um. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 120 — 121° (korr.) schmilzt. Die Analysen ergaben:

1. $10 \cdot 635$ mg Substanz lieferten $0 \cdot 352$ cm^3 N bei 718 mm und 15°

2. $0 \cdot 1703$ g nach Zeisel $0 \cdot 0980$ g AgJ.

Gefunden: 1. $3 \cdot 71 \frac{0}{10}$ N.

2. $7 \cdot 60 \frac{0}{10}$ OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_3O_3NClBr_3$: $3 \cdot 3 \frac{0}{10}$ N; $7 \cdot 3 \frac{0}{10}$ OCH_3 .

Tribrom-*p*-chlornitrophenol (1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlor-5-nitrobenzol).

5 g des reinen Nitroanisols werden, wie bei der Darstellung des Dibrom-*p*-chlordinitrophenols (p. 8) beschrieben wurde, mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Jedoch sind 30 cm^3 Eisessig und dreimal je 6 cm^3 Bromwasserstoffsäure zu verwenden und $1 \frac{1}{2}$ Stunden zu kochen. Dieses Anisol setzt

der Entmethylierung großen Widerstand entgegen, weshalb oft ein Teil der Substanz unverändert bleibt. Man gießt in Wasser, saugt ab und befreit das Reaktionsprodukt von unangegriffenem Ausgangsmaterial durch Extraktion mit warmer, verdünnter Kalilauge. Unangegriffenes Ausgangsmaterial bleibt am Filter zurück. Man säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab, krystallisiert aus verdünntem Alkohol um und erhält weiße Krystalle vom Schmelzpunkt $141-142^{\circ}$ (korr.). Dieses Nitrophenol liefert beim Übergießen mit Kalilauge ein in Wasser schwer lösliches, gelbes Kalisalz.

1. $4 \cdot 122 \text{ mg}$ Substanz lieferten $2 \cdot 68 \text{ mg CO}_2$ und $0 \cdot 20 \text{ mg H}_2\text{O}$.
 2. $5 \cdot 72 \text{ mg}$ $0 \cdot 164 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 733 mm und 18°
 3. $4 \cdot 268 \text{ mg}$ $2 \cdot 870 \text{ mg Cl+Br}$.

Gefunden: 1. $17 \cdot 73\%$ C; $0 \cdot 54\%$ H.
 2. $3 \cdot 24\%$ N.
 3. $67 \cdot 24\%$ Cl+Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{NClBr}_3$: $17 \cdot 54\%$ C; $0 \cdot 24\%$ H; $3 \cdot 42\%$ N; $67 \cdot 12\%$ Cl+Br.

Benzoylderivat des Tribrom-*p*-chlorphenols.

Einige Gramme des einmal umkrystallisierten Phenols wurden in der üblichen Weise durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Kali in das Benzoylderivat übergeführt, welches bald in weißen Kügelchen fest ausfällt. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 154° (korr.).

1. $0 \cdot 2134 \text{ g}$ Substanz lieferten $0 \cdot 2609 \text{ g CO}_2$ und $0 \cdot 0287 \text{ g H}_2\text{O}$.
 2. $3 \cdot 915 \text{ mg}$ $4 \cdot 85 \text{ mg CO}_2$ und $0 \cdot 55 \text{ mg H}_2\text{O}$.

Gefunden: 1. $33 \cdot 34\%$ C; $1 \cdot 51\%$ H.
 2. $33 \cdot 79\%$ C; $1 \cdot 57\%$ H.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClBr}_3$: $33 \cdot 23\%$ C; $1 \cdot 28\%$ H.

o, *o*-Dijod-*p*-chlorphenol (1-Oxy-2, 6-dijod-4-chlorbenzol) (II).

Man löst 9 g Ätznatron in 80 cm^3 Wasser, fügt dann 10 g *p*-Chlorphenol dazu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 200 cm^3 . Außerdem stellt man sich eine Lösung von 50 g Jodkalium in 50 cm^3 Wasser her und trägt 51 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 100 cm^3 und versetzt die alkalische Chlorphenollösung unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man läßt fünf Minuten stehen, gießt das Reaktionsgemisch in wässrige, schweflige Säure, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, mit Wasser und krystallisiert aus wenig Eisessig um. Die Substanz wird nach dem Absaugen mit Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure und eventuell über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die stets etwas rosa

gefärbten Krystalle schmelzen bei 109° (korr.). Die Analysen ergaben:

1. 0.2980 g	Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne	0.3681 g	AgJ.
2. 0.3129 g		0.3854 g	AgJ
		u. 0.1212 g	AgCl.

Gefunden: 1. 66.77% J.
2. 66.58% J; 9.58% Cl.

Berechnet für $C_6H_3OClJ_2$: 66.74% J; 9.35% Cl.

o, o-Dijod-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 6-dijod-4-chlorbenzol).

Man löst das rohe Dijod-*p*-chlorphenol in Kalilauge und methyliert es durch Schütteln mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise. Da die Reaktion unter starker Erwärmung vor sich geht, muß unter der Wasserleitung gut gekühlt werden. Das Reaktionsprodukt wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert und liefert noch immer schwach rosa gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 79° (korr.). Die Analysen ergaben:

1. 0.2328 g	Substanz lieferten nach Zeisel	0.1349 g	AgJ.
2. 0.3465 g		0.1986 g	AgJ.

Gefunden: 1. 7.66% OCH_3 .
2. 7.57% OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_5OClJ_2$: 7.86% OCH_3 .

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

Schwach rötlichgelbe, nadelförmige Krystalle, nach einer Fläche etwas abgeplattet. Durch diese Fläche gesehen, zeigen die Krystalle bei gekreuzten Nicols bei mittelstarker Doppelbrechung eine Auslöschungsrichtung α , die mit der Längsrichtung einen Winkel von zirka 27° bilden. Aus Alkohol am Objektträger umkrystallisiert, bekommt man flache Nadeln, die Durchkreuzungszwillinge sind. Aus reinem Alkohol erhält man beim Abkühlen der heißgesättigten Lösung lange, spießige Krystalle mit undeutlichen Endflächen, die c (001) entsprechen. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser bekommt man bessere Krystalle, fast stets Zwillinge nach (100), meist mit einem stumpfen, einspringenden Winkel am Ende, der von den Flächen (*okl*) gebildet wird, seltener tritt (101) allein an den Enden auf und bildet dann einen ausspringenden Winkel. Die Flächen q sind meist gebogen und geben Reflexzüge, die zwischen (011) und (021) liegen, ohne diese beiden Positionen zu erreichen, im Mittel entsprechen sie (032).

Da außer der sehr kleinen, aber ziemlich gut spiegelnden Fläche d ($\bar{1}01$) und den runden Flächen keine zur Rechnung geeignete Fläche beobachtet wurde, ist das Axenverhältnis noch nicht ganz sichergestellt. Die Prismenflächen geben meist recht gute Resultate und wurde daher das Axenverhältnis so erhalten, daß aus den Klinodomen nur der Winkel β berechnet wurde.

In der Prismenzone treten die Flächen b (010), a (100), m (110), n (210) und l (130) auf. n vielfach nur auf einer Seite des Krystalles.

Die Messungsergebnisse selbst werden später im Zusammenhang mit anderen Halogenderivaten des Anisols publiziert werden. Auffallend ist die Verschiedenheit der Form gegen die entsprechende Br-Verbindung.

Krystallsystem: monoklin, wahrscheinlich domatisch.

$$a:b:c = 0.9237 : 1 : 0.5539, \beta = 96^\circ 11\frac{1}{3}'$$

Spaltbar vollkommen nach b und a ; unvollkommen, aber durch Risse erkennbar, nach c und d .

Durch Spaltblättchen nach d erblickt man im konvergenten Lichte eine spitze, negative Bissectrix in der Symmetrieebene, $2E$ ungefähr 45°

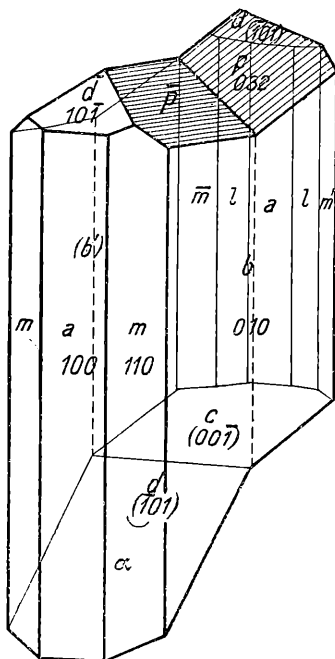


Fig. 1.

o, o-Dijod-*p*-chloranisol.

Die Zeichnung Fig. 1 stellt einen Zwillingkrystall vor, dessen unteres Ende bei einem Individuum nach c , beim zweiten nach d gebrochen ist, was man häufig beobachten kann. Die runden Flächen q sind schraffiert und als 032 gezeichnet.

2, 4, 6-Trijodanisol(1-Methoxy-2, 4, 6-trijodbenzol).

Das zur Darstellung des Trijodanisols verwendete Trijodphenol wurde gewonnen, indem 5 g Phenol in einer 10%igen Lösung von 7 g Ätznatron nach vorheriger Verdünnung auf 500 cm^3 mit einer Lösung von 41 g Jod in 40 g Jodkalium, die in 50 cm^3 Wasser gelöst waren, unter Umschütteln in mehreren Anteilen versetzt wurden. Nachdem die ganze Jodjodkaliumlösung zugefügt worden war, wurde das Gemisch nach einigen Minuten in schweflige Säure

eingegossen, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Ein aus Eisessig umkrystallisierter Teil zeigte den Schmelzpunkt 160° (korr.).¹ Der Rest wurde roh in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nach einiger Zeit, während welcher unter der Wasserleitung gut gekühlt wird, scheidet sich das Trijodanisol krystallinisch ab. Man fügt Kalilauge dazu, läßt absitzen, dekantiert, verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 99° (korr.), der genau mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt.²

1. 0.3587 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.1722 g AgJ.

0.1201 g

Baubigny und Chavanne 0.1737 g AgJ.

Gefunden: 1. 6.34% OCH_3 .

2. 78.18% J.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OJ}_3$: 6.38% OCH_3 ; 78.38% J.

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

Sehr schwach gelbliche, flache Nadeln mit ziemlich hoher Doppelbrechung, in der Längsrichtung liegt a , auf der breiten Fläche scheint eine stumpfe Bissectrix oder die optische Normale senkrecht zu stehen, wahrscheinlich ist a spitze Bissectrix. Die Endung wird meist von einem gerundeten Flächenpaar gebildet oder von der Symmetrieebene nebst einer Pyramiden- oder Domenfläche, bei fast jedem Krystall eine andere und wegen der Kleinheit schlecht meßbar. Die Orthodomen 001, 101 und $\bar{1}01$ bilden die Längszone und ist in derselben eine große Winkelähnlichkeit mit der entsprechenden Tribromverbindung (vgl. Kohn und Fink, Monatsh. f. Chem. 44, 1923, p. 193) festzustellen. Eine Bestimmung des Verhältnisses a , beziehungsweise $c:b$ war daher nicht möglich, $a:c = p_0 = 1.5200$. $\mu = 87^{\circ} - 10 = 180 - \beta$. Eine genauere Angabe der Winkel wird in einer selbständigen Arbeit, zusammengestellt mit anderen Halogensubstitutionsprodukten, erfolgen.

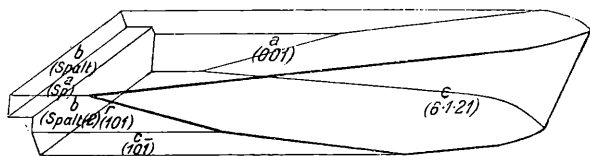


Fig. 2.
Trijodanisol.

Fig. 2 gibt den häufigsten Typus mit den gerundeten Flächen wieder. Da die anderen Endflächen stets nur mit einer Fläche an einem Ende auftreten, sind die Krystalle der monoklin-domatischen Klasse zuzuzählen.

Spaltbar nach a (001) und b (010).

¹ Beilsteins Handbuch gibt den Schmelzpunkt mit 156° an.

² Brenans (Bull. [3], 25, 820) gibt für sein, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trijodphenol gewonnenes Trijodanisol den Schmelzpunkt $98-99^{\circ}$ an.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol (1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3, 5-dibrombenzol, XI).

10 g 3, 5-Dibromphenol werden in einer 10%igen Natronlauge (14 g Ätznatron in 126 cm^3 Wasser) gelöst und die Flüssigkeit sodann verdünnt. Außerdem bereitet man sich eine Lösung von 31 g Jodkalium in 31 cm^3 Wasser, trägt 32 g Jod ein, verdünnt auf 100 cm^3 und fügt diese Jodjodkaliumlösung zur alkalischen Phenollösung in mehreren Anteilen unter Umschwenken. Man läßt einige Minuten stehen, gießt in wässrige, schweflige Säure, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Eisessig um. Man erhält weiße Krystallnadeln, welche sich vakuumtrocken bei 180° unter Jodabspaltung zu zersetzen beginnen und schließlich bei 199° schmelzen.

1. 0·1292 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1445 g AgI und 0·0772 g AgBr.
2. 0·1161 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1309 g AgI und 0·0703 g AgBr.

Gefunden: 1. 60·46 $\frac{0}{10}$ J; 25·43 $\frac{0}{10}$ Br.

2. 60·95 $\frac{0}{10}$ J; 25·77 $\frac{0}{10}$ Br.

Berechnet für $C_6HOBr_2J_3$: 60·46 $\frac{0}{10}$ J; 25·41 $\frac{0}{10}$ Br.

3, 5-Dibromtrijodanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3, 5-dibrombenzol).

Man löst das eben beschriebene, noch rohe Bromjodphenol in 20%iger Kalilauge und schüttelt einige Zeit in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat. Man saugt das abgeschiedene Anisol ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es aus Eisessig um. Schmelzpunkt 202—205° unter geringer Zersetzung. Die Analyse ergab:

0·2911 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1003 g AgJ.

Gefunden: 4·55 $\frac{0}{10}$ OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_3OBr_2J_3$: 4·82 $\frac{0}{10}$ OCH_3 .

m, m-Dibrom-*m, m*-dijodchinon (3, 5-Dibrom-2, 6-dijodchinon, XII).

4 g trockenen 3, 5-Dibromtrijodphenols werden in 30 cm^3 rauchende Salpetersäure in mehreren Anteilen unter Umschütteln eingetragen, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Man gießt in Eiswasser und krystallisiert aus Eisessig um. Die Analysen ergaben:

1. 0·1242 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1123 g AgI und 0·0896 g AgBr.
2. 0·1306 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1185 g AgI und 0·0936 g AgBr.

Gefunden: 1. 48·87⁰/₁₀ J; 30·70⁰/₁₀ Br.

2. 49·05⁰/₁₀ J; 30·5⁰/₁₀ Br.

Berechnet für C₆O₂Br₂J₂: 49·02⁰/₁₀ J; 30·9⁰/₁₀ Br.

In der Anhäufung erscheint die Substanz rotgelb; unter dem Mikroskop erweisen sich aber die Krystalle als goldglänzende Blättchen. Sie schmelzen über 260° unter Zersetzung.

Einwirkung von Kaliumpersulfat und Soda auf *o*, *o*-Dijod-*p*-chlorphenol und 2, 4, 6-Trijod-3, 5-dibromphenol.

Diese Reaktionen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie es Vortmann¹ für die Darstellung des Lautemann'schen Rots angegeben hat. Man erhält unter Jodabscheidung grauviolette, amorphe Substanzen.

¹ Ber. 56, 246.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134 2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kohn Moritz, Rosenfeld Arthur

Artikel/Article: [Neue Beobachtungen über Halogenphenole. XIV. Mitteilung über Bromphenole. 101-117](#)