

Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole

XVIII. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Severin Sußmann

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Tribromresorzinmonomethyläther entsteht, wie in der VIII. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und G. Löff² berichtet worden ist, das 3-Methoxy-1-Oxy-2, 4-Dibrom-6-Nitrobenzol (I).

Auch das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol wird, wie zu erwarten stand, von salpetriger Säure in Eisessiglösung leicht angegriffen. Man erhält dabei ein gelbes Tribrom-*o*-Nitrophenol, welches auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 1-Oxy-2-Nitro-3, 4, 6-Tribrombenzol (II) oder das 1-Oxy-6-Nitro-2, 3, 4-Tribrombenzol (III) sein kann. Die Entscheidung, welche dieser beiden Substanzen vorliegt, ist auf folgendem Wege gelungen: Von M. Kohn und S. Straßmann³ ist, wie in der IX. Mitteilung über Bromphenole dargelegt worden ist, das *m*-Bromphenol einer vorsichtigen Bromierung mit 2 Molen Brom unterworfen worden, wobei ein neues Tribromphenol gewonnen wurde, welches entweder das 1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol oder das 1-Oxy-3, 4, 6-Tribrombenzol oder das 1-Oxy-2, 3, 6-Tribrombenzol sein kann.

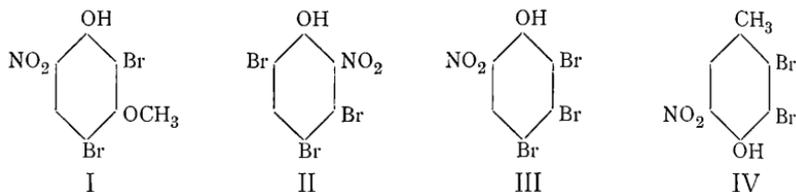
Das neue Tribromphenol ist bereits von M. Kohn und S. Straßmann in das Anisol umgewandelt und das Anisol nitriert worden. Dasaufdem genannten Wege gewinnbare Mononitrotribromanisol wurde von uns neuerlich ausgehend vom *m*-Bromphenol nach den Angaben von M. Kohn und S. Straßmann dargestellt. Die Entmethylierung dieses Tribromnitroanisols durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in eisessigsaurer Lösung ergab ein intensiv gelbes Tribromnitrophenol, also ein *o*-Nitrophenol, welches sich identisch erweist mit dem im Vorangehenden erwähnten Tribrom-*o*-Nitrophenol, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol durch Austausch einer zum Hydroxyl *o*-ständigen Nitrogruppe gegen ein Bromatom hervorgeht.

¹ XVII. Mitteilung: M. Kohn und L. Schwarz, Darstellung gebromter α -Naphthochinone. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925.

² Monatshefte für Chemie, 45, 592 (1924).

³ 45, 599 (1924).

Unser nach den beiden geschilderten Methoden zugängliches Tribrom-*o*-Nitrophenol stimmt jedoch auch in allen Eigenschaften überein mit dem von Jackson und Fiske¹ entdeckten 6-Nitro-1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol (III).



Die genannten Chemiker sind zunächst zum 1, 2-Dinitro-3, 4, 5-Tribrombenzol gelangt und haben den Ersatz der einen Nitrogruppe gegen Hydroxyl durch Einwirkung von Lauge auf das Dinitroprodukt bewirkt. Das zugehörige Anisol, das 1-Methoxy-6-Nitro-2, 3, 4-Tribrombenzol wurde von Jackson und Fiske aus dem Dinitroprodukt durch Einwirkung von Natriummethylat sowie aus dem Silbersalz des Phenols durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten. Das Anisol von Jackson und Fiske erweist sich ferner identisch mit den von M. Kohn und S. Straßmann beschriebenen Tribromnitroanisol. Wohl hatten M. Kohn und S. Straßmann² den Schmelzpunkt ihres Tribromnitroanisols mit 105° angegeben, aber bei der Wiederholung der Darstellung dieser Substanz unter Anwendung größerer Substanzmengen wurde von uns ein Präparat vom Schmelzpunkt 109° erhalten, während Jackson und Fiske 109 bis 110° finden.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol wird somit von den beiden zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatomen, das freistehende, also einem zweiten Bromatom nicht benachbarte Bromatom gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. Dieses Ergebnis entscheidet auch die Frage nach der Struktur des bei der Bromierung des *m*-Bromphenols entstehenden, von M. Kohn und S. Straßmann erhaltenen Tribromphenols.

Da die Nitrierung des zugehörigen Anisols, wie bereits dargelegt, das 1-Methoxy-2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrobenzol ergibt, kann kein Zweifel obwalten, daß das Tribromphenol, welches M. Kohn und S. Straßmann unter Händen hatten, das 1-Oxy-2, 3, 4-Tribrombenzol sein muß.

Auf das Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-2, 3, 5-Tribrombenzol) hat Zincke³ vor längerer Zeit salpetrige Säure in essigsaurer Lösung wirken lassen und dabei durch den Ersatz eines zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatoms gegen die Nitrogruppe ein Tribromnitro-*o*-Kresol erhalten. Zincke hat die Frage, welches von den beiden Tribromnitrokresolen, das 1-Methyl-4-Oxy-2, 3-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Methyl-4-Oxy-2, 5-Dibrom-3-Nitrobenzol

¹ Zentralblatt 1903 (II), 355, und Amer. Chem. J., 30, 53 bis 82.

² Monatshefte für Chemie, 45, 603 (1924).

³ Ann., 341, 311 (1905).

entstanden ist, nicht entschieden. Auf Grund unserer bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2,3,4,6-Tetrabromphenol erzielten Ergebnisse wird man dem Zincke'schen Dibromnitro-*p*-Kresol mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur des 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzols (IV) zuschreiben, also auch hier annehmen müssen, daß das freistehende Bromatom für die Einwirkung der salpetrigen Säure das Exponiertere ist.

Darstellung des Tribromphenolbroms.

Das Tribromphenolbrom ist im hiesigen Laboratorium zu verschiedenen Zwecken in den letzten Jahren in größeren Mengen dargestellt worden. Dabei ist stets die alte Benedikt'sche¹ Methode, bei der das Phenol in Form einer sehr verdünnten, wässerigen Lösung mit überschüssigem Bromwasser in geschlossenen Flaschen unter häufigem Umschütteln behandelt wird, benützt worden. Benedikt macht besonders darauf aufmerksam, daß eine sehr verdünnte, wässrige Phenollösung verwendet werden muß, damit das zuerst sich bildende Tribromphenol in möglichst schleimiger und fein verteilter Form ausfällt, da nur so auch später das vierte Bromatom fixiert werden kann.² Die Nachteile des Benedikt'schen Verfahrens liegen zunächst in der Anwendung der sehr verdünnten Phenollösung, da nach seinen Angaben auf 5 Liter Wasser nur 5 g Phenol kommen sollen; daher ist bei der Bereitung größerer Mengen von Tribromphenolbrom eine große Anzahl von Flaschen erforderlich, was weiterhin nicht nur einen beträchtlichen Zeitaufwand für die Verarbeitung größerer Mengen erfordert, sondern auch den Übelstand bedingt, daß beim Füllen und Entleeren der gewaltigen Mengen von Bromwasser eine Belästigung durch die Bromdämpfe unvermeidlich ist. Diese Schwierigkeiten können aber derzeit als überwunden betrachtet werden: Wir verdanken Herrn Prof. G. Vortmann die Angabe, daß die Ketobromierung des Phenols auch möglich ist, wenn man an Stelle des von Benedikt für diesen Zweck empfohlenen Bromwassers eine wässrige Brom-Bromkaliumlösung verwendet, wodurch das Brom in wesentlich konzentrierterer Form zur Wirkung gebracht werden kann. Da wir überdies festgestellt haben, daß man ohne weiteres auch mit konzentrierteren Phenollösungen — entgegen den Angaben von Benedikt — glatt Tribromphenolbrom erhält, wird auch noch dadurch die Flüssigkeitsmenge erheblich reduziert.

Diese verbesserte Methode gestattet die Verarbeitung einer Lösung von 80 g Phenol in 8 Litern Wasser. Es kann demnach in einer 12-Literflasche ungefähr die 16fache der von Benedikt

¹ *Annalen*, 199, 128.

² Eine von Auwers und Büttner (*Annalen* 302, 140 bis 141) herrührende Verbesserung besteht in dem Waschen des rohen Tribromphenolbroms mit sehr verdünnter Kalilauge.

angegebenen Menge auf einmal in Reaktion gebracht werden. War es auf diesem Wege möglich geworden, in wesentlich größerer Konzentration zu arbeiten, so schien es uns immerhin noch notwendig, die Methode auch dadurch noch bequemer zu gestalten, daß die bei der Bereitung des Tribromphenolbroms beim Füllen und Entleeren der Flaschen auftretende starke Belästigung durch den Bromdampf möglichst beseitigt werde. Für diesen Zweck geben wir im folgenden eine einfache und dabei sehr brauchbare Vorrichtung an. Durch diese Verbesserungen kann man nunmehr jene Präparate, bei denen Tribromphenolbrom als Ausgangsmaterial verwendet wird, wie das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol, das 2, 6-Dibromchinon¹ und alle von letzterem sich herleitenden Verbindungen in beliebigen Mengen und in verhältnismäßig kurzer Zeit darzustellen.

In 2·5 Litern Wasser, welche sich in einer zirka 3 Liter fassenden Flasche befinden, werden 1000 g Bromkalium gelöst; dann fügt man 370 *cm*³ Brom hinzu und schüttelt um, bis alles Brom in Lösung gegangen ist. In einer zweiten zirka 10 Liter fassenden Flasche werden 70 g Phenol in 7 Liter Wasser durch Schütteln gelöst. Es empfiehlt sich, geschmolzenes Phenol ins Wasser zu gießen, da es sich so leichter löst. Nach erfolgter Lösung des Phenols wird die Brom-Bromkaliumlösung in die wässrige Phenollösung eingegossen, sofort heftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Das entstandene Tribromphenolbrom wird abgesaugt, mit sehr verdünnter Lauge gewaschen, auf dem Tonteller getrocknet und mit konzentrierter Schwefelsäure nach den Angaben von Benedikt² zum 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol umgelagert.

Zur Vermeidung des lästigen Bromgeruches während des Absaugens des überschüssigen Bromwassers benützen wir folgende einfache Vorrichtung: Die Flasche, in welcher sich oberhalb des Tribromphenolbromniederschlages die überschüssige Brom-Bromkaliumlösung befindet, wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Während die eine Bohrung die Kommunikation mit der äußeren Luft gestattet, wird in die zweite Bohrung ein U-förmig gebogenes Rohr eingesetzt. Das Ende des kürzeren Schenkels des U-Rohres reicht in die Brom-Bromkaliumlösung und endigt etwa 2 bis 3 *cm* oberhalb des Tribromphenolbromniederschlages. Am anderen Ende des längeren Schenkels wird ein Schlauch angebracht und mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugt; in dem Moment, wo das Bromwasser durch das Rohr zu fließen beginnt, wird der Schlauch von der Pumpe abgenommen und in das Abflußrohr der Wasserleitungsmuschel gesteckt. Auf diese Weise wird der größte Teil des Bromwassers abgehebert. Erst dann wird der Niederschlag auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser, sehr verdünnter Lauge und schließlich wiederum mit Wasser gewaschen. Das rohe Tribromphenolbrom wird auf dem Tonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und schließlich nach den Angaben von Benedikt durch Umlagern mit konzentrierter Schwefelsäure in das isomere Tetrabromphenol übergeführt.

2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol.

Das von M. Kohn und A. Fink³ bereits beschriebene 2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol ist, wie wir gefunden haben, auch unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destillierbar. Es wurde bei einem Drucke von 756 *mm* destilliert und ging ziemlich unzersetzt von 338 bis 342° (unkorr.) über.

¹ M. Kohn und L. W. Guttman, Monatshefte für Chemie, 45, 582f. (1924).
» R. Marberger, » 45, 649f. (1924).

² Annalen, 199, 128.

³ Monatshefte für Chemie, 44, 194.

Oxydation des Tetrabromphenols zum Tribromchinon.

Während das Tribromphenolbrom bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure 2,6-Dibromchinon liefert, ist über das Verhalten des Tetrabromphenols bei der gleichen Reaktion bisher nichts bekannt geworden. Wir haben daher diesbezügliche Versuche in Angriff genommen. Beim Eintragen des Tetrabromphenols in rauchende Salpetersäure erfolgt auch glatt Lösung und beim Ausgießen der dunklen Flüssigkeit auf Eisstücke bekommt man einen gelben Körper, der aus Alkohol in gelben Blättchen auskrystallisiert, stickstofffrei ist und durch die Analyse und den Schmelzpunkt als das von Sarauw¹ zuerst durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltene Tribromchinon erkannt worden ist. Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure erfolgt somit keine Nitrierung, sondern eine Oxydation zum Chinon, welche durch die Eliminierung des zum Hydroxyl *p*-ständigen Bromatoms ermöglicht wird.

In 40 *cm*³ rauchender Salpetersäure werden 8 *g* trockenen Tetrabromphenols in kleinen Anteilen und unter Umschütteln eingetragen. Nachdem eine klare rote Lösung entstanden ist, gießt man unter Umrühren auf Eisstücke, wobei sich das Tribromchinon als gelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 148° Sarauw gibt für sein durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltenes Tribromchinon den Schmelzpunkt 147° an. Die Analysen ergaben.

1. 3·208 *mg* Substanz lieferten 2·212 *mg* Br.

2. 4·208 „ „ „ 2·900 „ „

Gef.: 1. 68·95%₀ Br, 2. 68·92%₀ Br.;

ber. für C₆H₃O₂Br₃: 69·54%₀ Br.

Entstehung des 2,3,4-Tribrom-6-Nitrophenols aus dem 2,3,4,6-Tetrabromphenol durch Einwirkung von salpetriger Säure.

16 *g* Tetrabromphenol werden mit 300 *cm*³ Eisessig übergossen, bis zur Lösung erwärmt, dann 20 *g* Kaliumnitrit zugegeben und bis zur Lösung des letzteren wieder unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das Gemisch wird unter häufigem Umschütteln zirka 1½ Stunden stehen gelassen und dann in zirka 1 Liter kalten Wassers unter Umrühren gegossen. Nach dem Absitzen wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe körnige Krystalle, welche unter dem Mikroskop würfelähnliche² Gebilde aufweisen. Schmelzpunkt 120° Die Analysen ergaben:

¹ Annalen, 209, 116.

² Jackson und Fiske geben a. a. O. an: »Aus Benzol ziemlich dicke Prismen mit quadratischen Endflächen.«

1. $4 \cdot 100$ mg Substanz lieferten $0 \cdot 140$ cm³ N bei 732 mm und 16°
 2. $3 \cdot 347$ $2 \cdot 152$ mg Br.
 Gef.: 1. $3 \cdot 88\%$ N, 2. $64 \cdot 30\%$ Br;
 ber. für C₆H₂O₃NBr₃: $3 \cdot 73\%$ N, $63 \cdot 80\%$ Br.

Darstellung des 2, 3, 4-Tribrom-6-Nitrophenols ausgehend vom *m*-Bromphenol.

Die Bromierung des *m*-Bromphenols wurde nach den in der Arbeit von M. Kohn und S. Straßmann¹ vorliegenden Angaben vorgenommen, ebenso die Umwandlung in das Anisol. Letzteres zeigt den von den genannten Autoren angegebenen Schmelzpunkt (67°). Die Nitrierung des Tribromanisols wurde ebenfalls nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Straßmann vorgenommen; da wir in der Lage waren, in größeren Mengen zu arbeiten, ist es uns gelungen, den Schmelzpunkt etwas hinaufzutreiben. Während M. Kohn und S. Straßmann den Schmelzpunkt mit 105° angeben, haben wir einen Schmelzpunkt von 109° beobachtet. Jackson und Fiske² geben für ihr Präparat einen F. P. 109° sowie 109 bis 110° an.

Das so erhaltene Tribromnitroanisol wurde durch Kochen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure in eisessigsaurer Lösung in der üblichen Weise entmethyliert und das Tribromnitrophenol aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 121°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol ergab 121°. Jackson und Fiske³ geben für ihr Präparat einen F. P. von 120 bis 121° an.

Bildung des 2, 4, 6-Tribromanisols durch Bromierung von 2, 4-Dibromanisol.

Wir haben festgestellt, daß das 2, 4-Dibromanisol bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade das gewöhnliche 2, 4, 6-Tribromanisol liefert.

Man läßt eine Tetrachlorkohlenstofflösung von Anisol nach Zusatz von 2 Molen Brom in einem Kolben 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Kolben ist mit einem Kork versehen, der eine fein ausgezogene Kapillare trägt, durch die das Entweichen des Bromwasserstoffes ermöglicht wird. Hierauf wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand geht bei einem Drucke von 15 mm von 118 bis 120° über und erstarrt in der Vorlage.

In dieser Weise bereitetes 2, 4-Dibromanisol wird mit überschüssigem Brom übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade 2 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Man gießt sodann den Kolbeninhalt in eine Schale und verjagt das überschüssige Brom

¹ Monatshefte für Chemie, 45, 602 u. f.
 Zentralblatt, 1903, II, 355.
 A. a. O.

auf dem Wasserbade. Der Rückstand geht bei einem Druck von 737 *mm* von 288 bis 293° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage. Das aus Alkohol umkrystallisierte Anisol schmilzt bei 85°

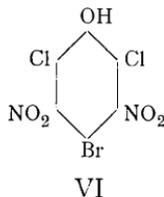
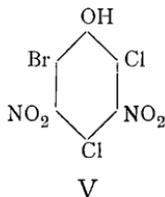
M. Kohn und A. Fink¹ geben für ihr, durch Methylieren des 2, 4, 6-Tribromphenols darstellbares Tribromanisol den F. P. 87° und den K. P. 297 bis 299° an.

In der XIV Abhandlung über Bromphenole ist von M. Kohn und A. Rosenfeld das bei der Bromierung des *p*-Chlorphenols entstehende 2, 6-Dibrom-4-Chlorphenol zu verschiedenen Umsetzungen herangezogen worden. Im Folgenden berichten wir über ähnliche Versuche mit anderen Chlorbromphenolen.

Durch Einwirkung von 1 Mol Brom auf das in Eisessig gelöste 2, 4-Dichlorphenol wurde das 2, 4-Dichlor-6-Bromphenol² gewonnen. Durch Behandlung des letzteren mit überschüssigem Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wurde das unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare 2, 4-Dichlor-6-Bromanisol erhalten, welches unter der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure das 2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitroanisol liefert. Beim Kochen dieser Substanz mit einem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch erfolgt Entmethylierung zum 2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrophenol (V).

Bei der Einwirkung von 1 Mol Jod in Form einer Jod-Jodkaliumlösung auf eine alkalische Lösung des 2, 4-Dichlorphenols wurde glatt das 2, 4-Dichlor-6-Jodphenol gebildet, aus dem durch Methylierung das 2, 4-Dichlor-6-Jodanisol gewonnen werden konnte, welches auch unter Atmosphärendruck fast unzersetzt destilliert.

Nach der Vorschrift von Pope und Wood,³ d. h. durch Bromieren von Phenol in Gegenwart von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° C haben wir 2, 4-Dibromphenol dargestellt, das selbe durch Behandeln mit Jod-Jodkalium in alkalischer Lösung



in das 2, 4-Dibrom-6-Jodphenol und letzteres durch Methylieren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in das 2, 4-Dibrom-6-Jodanisol verwandelt.

Zur Darstellung der entsprechenden, vom 2, 6-Dichlorphenol sich ableitenden Verbindungen haben wir im Hinblick auf die schwere

¹ Monatshefte für Chemie, *44*, 192 (1923).

² Garzino, *Gazetta chimica italiana*, *17*, 495.

³ *Journal of the Chemical Society*, *101*, 1823.

Zugänglichkeit des reinen 2,6-Dichlorphenols vom *p*-Bromphenol ausgehen müssen. Die Einwirkung von 2 Molen mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases auf das *p*-Bromphenol lieferte uns das 2,6-Dichlor-4-Bromphenol. Aus dem 2,6-Dichlor-4-Bromphenol haben wir in bekannter Weise das 2,6-Dichlor-4-Bromanisol bereitet und letzteres durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in das 2,6-Dichlor-4-Brom-3,5-Dinitroanisol übergeführt. Die Entmethylierung dieses Anisols ergab das 2,6-Dichlor-4-Brom-3,5-Dinitrophenol (VI).

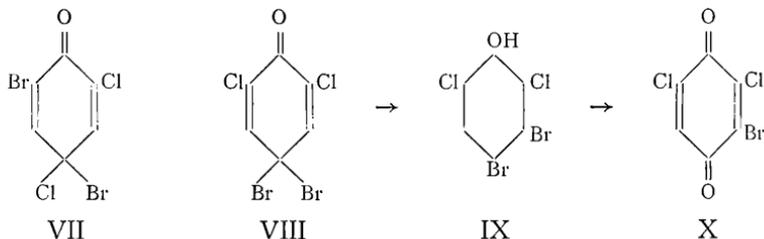
Ferner haben wir aus dem *p*-Bromphenol das 2,6-Dijod-4-Bromphenol und das 2,6-Dijod-4-Bromanisol dargestellt.

Das von uns im Vorangehenden geschilderte bequeme Verfahren zur Darstellung von Tribromphenolbrom ist im hiesigen Laboratorium bereits von M. Kohn und A. Rosenfeld¹ mit bestem Erfolge zur Darstellung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms benützt worden.

Wir haben zu gleicher Zeit, als die Arbeit von M. Kohn und A. Rosenfeld ausgeführt wurde, Versuche zur Darstellung der dem Tribromphenolbrom und dem Dibrom-*p*-Chlorphenolbrom analogen Ketobromide aus dem 2,4-Dichlorphenol sowie aus dem isomeren 2,6-Dichlorphenol in Angriff genommen. Bei diesen Ketobromierungen² sollten die beiden isomeren Dichlor-Dibromzyklohexadiënone, das 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) und das 2,6-Dichlor-4-Bromphenolbrom (VIII) entstehen.

Für die Darstellung des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbroms geht man vom 2,4-Dichlorphenol direkt aus.

Für die Ketobromierung des 2,6-Dichlorphenols haben wir mit Rücksicht auf die schwere Zugänglichkeit des 2,6-Dichlorphenols zunächst aus *p*-Bromphenol das 2,6-Dichlor-4-Bromphenol in der bereits im Vorangehenden beschriebenen Weise dargestellt und dasselbe der Einwirkung von Brom-Bromkaliumlösung unterworfen.



Daß das so gewinnbare Ketobromid (VIII) sich wirklich vom 2,6-Dichlorphenol herleitet, geht aus seinem Verhalten zu rauchender Salpetersäure hervor: man erhält dabei reines 2,6-Dichlorchinon.

Bei der Umlagerung des 2,6-Dichlor-4-Bromphenolbrom (VIII) mittels konzentrierter Schwefelsäure kann in Anbetracht des symmetri-

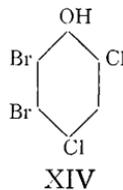
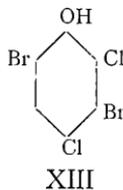
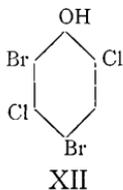
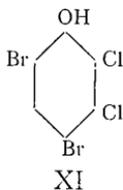
¹ XIV. Mitteilung über Bromphenole, Mon. 46, 102 (1925).

² Die Bezeichnung »Ketobromierung« ist von Kohn und Rosenfeld (a. a. O.) in Vorschlag gebracht worden.

schen Baues des Moleküls nur das 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol (IX) entstehen. Zum Nachweise, daß eines der zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Bromatome tatsächlich die *m*-Stellung aufgesucht hat, haben wir die von uns aufgefundenene, im Vorangehenden bereits erwähnte Beobachtung, daß Tetrabromphenol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter Eliminierung des zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Bromatoms Tribromchinon liefert, auch hier mit bestem Erfolge benützen können. Aus unserem neuen Dichlordibromphenol haben wir bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auch wirklich 2, 6-Dichlor-3-Bromchinon (X) erhalten.

Das 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol haben wir in das entsprechende Anisol, das 1-Methoxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrombenzol, umgewandelt. Dasselbe destilliert unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt. Die Nitrierung dieses Anisols ergibt das 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol und die Entmethylierung des letzteren mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch das 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrophenol.

Die Umlagerung des 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbroms (VII) mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ebenfalls ein Dichlordibromphenol. Bei dieser Umlagerung muß zunächst die Frage entschieden werden, ob von den beiden zur Carbonylgruppe *p*-ständigen Halogenatomen das Chloratom oder das Bromatom das beweglichere ist, also in die *m*-Stellung tritt. Ist das Chloratom das beweglichere, so können



sich bei der Umlagerung des Ketobromids zwei Eventualitäten ergeben, indem das Chloratom die Stelle 3 oder 5 einnehmen kann, wodurch das 1-Oxy-2, 3-Dichlor-4, 6-Dibrombenzol (XI) oder das 1-Oxy-2, 5-Dichlor-4, 6-Dibrombenzol (XII) entstehen kann.

Ist hingegen das Bromatom das beweglichere, tritt also das Bromatom in *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe, so ergeben sich auch hier in analoger Weise die beiden Eventualitäten: es kann entweder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol (XIII) oder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol (XIV) entstehen.

Allerdings haben M. Kohn und A. Rosenfeld¹ bei der Umlagerung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms, bei der dieselbe Frage zu entscheiden war, festgestellt, daß das Bromatom die *m*-Stellung aufsucht und das Chloratom in der *p*-Stellung verbleibt. Es schien uns daher wahrscheinlich, daß auch in unserem Falle das Bromatom das beweglichere sein wird, das neuentstandene Phenol sein Chloratom also in der *p*-Stellung enthalten wird.

¹ Mon. 46, 103.

Zur Klärung dieser Frage haben wir das durch die Umlagerung des 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbroms erhaltene Dichlordibromphenol wiederum der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unterworfen: dabei entsteht eine Verbindung, deren Analyse ergeben hat, daß ein Dibromchlorchinon vorliegt. Es ist demnach bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Eliminierung des zum Hydroxyl *p*-ständigen Chloratoms bei gleichzeitigem Eintritt eines Sauerstoffatoms erfolgt.

Nachdem durch den Eintritt des Bromatoms in die *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe bewiesen worden ist, daß es auch hier das beweglichere ist, müssen noch spätere Untersuchungen entscheiden, ob das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol (XIII) oder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol (XIV) vorliegt.

Es liegt freilich auch im Bereiche der Möglichkeit, daß bei der Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch der beiden Dichlordibromphenole (XIII und XIV) gebildet wird. Das Dichlordibromphenol (XIII oder XIV) haben wir in das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol oder das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol umgewandelt, welches unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destilliert. Die Nitrierung dieses Anisols ergibt das 2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitroanisol oder das 2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitroanisol und die Entmethylierung des letzteren mit einem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.

2, 6-Dichlor-4-Bromphenol¹ (1-Oxy-2, 6-Dichlor-4-Brombenzol).

50 g *p*-Bromphenol werden in 200 cm³ Eisessig gelöst und mit 41·04 g mit Kohlensäure verdünnten Chlorgases (2 Mole) chloriert. Zur Darstellung der berechneten Menge Chlor werden 36·65 g KMnO₄ und 238 cm³ Salzsäure (D. 1·17) verwendet.

Man leitet den Gasstrom zur Befreiung von mitgerissenen Wasser- und Säuredämpfen zunächst durch eine gut gekühlte leere Waschflasche und sodann zum Zwecke der Trocknung durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Die essigsäure Lösung des *p*-Bromphenols befindet sich in einer gut gekühlten Absaugflasche, in die ein Einleitungsrohr eingesetzt ist, das am Ende stark erweitert ist, damit keine Verstopfung durch das auskristallisierende 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol eintritt. Durch den Ansatz der Absaugflasche wird mittels eines Rohres der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff in den Abzug geleitet. Der CO₂-Strom wird zum Schluß dazu verwendet, um das Chlorgas restlos durch die Apparatur in das Reaktionsgefäß hinüberzutreiben. Der Inhalt der Saugflasche, in der bereits 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol auskristallisiert ist, wird nach Beendigung der Reaktion unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Nadeln abgesaugt und nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 762 mm geht das Phenol ziemlich unzersetzt von 264 bis 266° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 68°. Ling² findet einen Schmelzpunkt von 66·5°.

¹ Ling (Journal of the Chemical Society, 61, 560) hat diese Substanz durch Behandeln von *p*-Bromphenol mit Sulfurylchlorid erhalten.

2,6-Dichlor-4-Bromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-4-Brombenzol).

2, 6-Dichlor-4-Bromphenol wird in der üblichen Weise durch Schütteln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Zur Vervollständigung der Reaktion und Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird das Gemisch in einem Weithalskolben unter Rückflußkühlung zirka 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit stets alkalisch reagieren muß. Der nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte Kuchen wird mit Lauge gut verrieben und dann mit Wasser gewaschen. Das Anisol wird nach dem Trocknen aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetzttem Rohr destilliert und geht bei einem Drucke von 765 *mm* zwischen 250 bis 255° (unkorr.) über. Die Substanz ist dem 2, 4, 6-Tribromanisol außerordentlich ähnlich; sie krystallisiert aus wenig Alkohol und schmilzt bei 68 bis 69°

0·2488 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2257 *g* AgJ.

Gef.: 11·98⁰/₁₀ OCH₃;

ber. für C₇H₅OCl₂Br: 12·12⁰/₁₀ OCH₃.

2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitroanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrobenzol).

6 *g* des vollkommen trockenen 2, 6-Dichlor-4-Bromanisols werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 60 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Nachdem sich alles mit hellroter Farbe aufgelöst hat, werden unter Köhlen und unter Umrühren 60 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure allmählich zugegeben. Nach Zusatz der größeren Hälfte der Schwefelsäure entsteht eine Trübung durch die sich ausscheidenden Krystalle des Dinitrokörpers. Nach dem Eintragen der Schwefelsäure wird das Gemisch 5 Minuten stehen gelassen und dann unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung scheiden sich weiße, glänzende, unter dem Mikroskop als rechteckige Parallelepipede erscheinende Gebilde aus. Schmelzpunkt 122 bis 123°

0·2073 *g* Substanz lieferten 0·1852 *g* CO₂ und 0·0173 *g* H₂O.

Gef. 24·36⁰/₁₀ C, 0·93⁰/₁₀ H;

ber. für C₇H₃O₅N₂Cl₂Br: 24·29⁰/₁₀ C, 0·87⁰/₁₀ H.

2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrophenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitrobenzol) (VI).

5 *g* reines 2, 6-Dichlor-4-Brom-3, 5-Dinitroanisol werden in 30 *cm*³ Eisessig gelöst, 10 *cm*³ 66⁰/₁₀iger Bromwasserstoffsäure zugegeben und 1½ Stunden in einem Kolben mit eingeschlifffenem

Rückflußkühler auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit werden noch weitere 10 cm^3 Bromwasserstoffsäure in Anteilen zu je 5 cm^3 durch den Kühler zugegeben. Sollte beim Zusatz der Bromwasserstoffsäure eine Trübung entstehen, so wird Eisessig bis zur Klärung zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Man löst in verdünnter Lauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so gereinigte Phenol wird nach dem Absaugen aus warmem, verdünntem Eisessig umkristallisiert. Beim Erkalten scheiden sich weiße Prismen aus, welche bei 170 bis 172° schmelzen. Die Analysen ergaben:

$4 \cdot 000 \text{ mg}$ Substanz lieferten $3 \cdot 175 \text{ mg}$ CO_2 und $0 \cdot 310 \text{ mg}$ H_2O .
 $0 \cdot 2900 \text{ g}$ $20 \cdot 80 \text{ cm}^3$ N bei 21° und 723 mm .

Gef. $21 \cdot 65\%$ C, $0 \cdot 86\%$ H, $7 \cdot 92\%$ N;

ber. für $\text{C}_6\text{HO}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$: $21 \cdot 70\%$ C, $0 \cdot 30\%$ H, $8 \cdot 44\%$ N.

Darstellung des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms (VIII) (Ketobromierung des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenols).

45 g 2, 6-Dichlor-4-Bromphenol werden in 60 cm^3 20% iger Lauge gelöst und in eine zirka 8 Liter fassende Flasche, in welcher sich 6 Liter mit 60 cm^3 40% iger Bromwasserstoffsäure angesäuerten Wassers befinden, eingegossen. Es wird durchgeschüttelt und sofort mit einer Lösung von 70 cm^3 Brom und 190 g Kaliumbromid in 500 cm^3 Wasser versetzt, wieder durchgeschüttelt und unter zeitweisem Umschütteln etwa 5 Tage stehen gelassen. Zunächst fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, welcher durch Aufnahme eines weiteren Bromatoms, d. h. durch Übergang in das Ketobromid (VIII) allmählich gelb wird. Man überzeugt sich von der Beendigung der Reaktion in der Weise, daß man auf einem Glasstabe eine kleine Menge des Niederschlages an die Luft bringt; bleibt der Niederschlag nach dem Abdampfen des Broms gelb gefärbt, so ist die Ketobromierung beendet. Dann wird der größte Teil des Bromwassers in der bei der Darstellung des Tribromphenolbroms beschriebenen Weise abgezogen, der Niederschlag abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Das trockene Ketobromid zersetzt sich beim Erhitzen in der Epruvette unter Abspaltung von Bromdämpfen. Mit Kalilauge färbt es sich schmutzig grün.

Oxydation des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms (VIII) zum 2, 6-Dichlorchinon.

4 g des 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbroms wurden in 20 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen und die Lösung sofort unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Man saugt ab, kristallisiert aus wenig verdünntem Alkohol um und erhält nach dem Trocknen das 2, 6-Dichlorchinon vom richtigen Schmelzpunkt (120°).

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrombenzol) (IX).

Das auf dem Tonteller getrocknete 2, 6-Dichlor-4-Bromphenolbrom wird in einem Weithalskolben mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter stetem Umschwenken vorsichtig erhitzt, bis es unter der Schwefelsäure gerade schmilzt (95°). Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure in Wasser abgegossen, der erstarrte Kuchen nach dem Zerkleinern und Waschen mit Wasser in möglichst wenig heißen Alkohols gelöst und die alkoholische Lösung durch ein Filter unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Der dabei entstehende flockige Niederschlag wird nach dem Absaugen in verdünnter Lauge gelöst, wiederum filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das so erhaltene Phenol ist noch stark verunreinigt und muß einige Male aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden. Weiße dünne Nadeln, welche bei 90 bis 91° schmelzen.

20·630 *mg* Substanz lieferten 16·610 *mg* CO₂ und 1·010 *mg* H₂O.

Gef.: 21·96⁰/₁₀ C, 0·54⁰/₁₀ H;

ber. für C₆H₂OCl₂Br₂: 22·45⁰/₁₀ C, 0·63⁰/₁₀ H.

2, 6-Dichlor-3-Bromchinon (X) (3, 5-Dichlor-2-Brombenzochinon [1, 4]).

12 g des trockenen, aus Eisessig umkrystallisierten 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenols (IX) werden in mehreren Anteilen unter Umschütteln und unter Kühlung in 60 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen: die Substanz löst sich bald mit rötlicher Farbe auf. Nach erfolgter Lösung wird sofort unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Der gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich dünne, zitronengelbe Blätter aus, welche vakuumtrocken bei 165 bis 166° schmelzen.

Ling¹ hat diese Substanz durch Bromieren von 2, 6-Dichlorchinon dargestellt und gibt den F. P. 168° an.

3·648 *mg* Substanz lieferten 2·158 *mg* Cl+Br.

Gef.: 59·16⁰/₁₀ Cl+Br;

ber. für C₆HO₂Cl₂Br: 58·96⁰/₁₀ Cl+Br.

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrombenzol).

Das durch Lösen in Kalilauge und Ausfällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromphenol wird in der üblichen Weise in alkalischer Lösung mit

¹ Journal of the Chemical Society, 61, 566.

Dimethylsulfat methyliert. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird das Gemisch noch eine Stunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Das im Vakuum getrocknete Anisol wurde bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Bei 760 mm ging etwa der vierte Teil des Methyläthers von 305 bis 309° und drei Viertel, also die Hauptmenge von 309 bis 313° (unkorr.) über. Die heiße alkoholische Lösung geseht beim Erkalten zu einer weißen, wolligen Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop lange, dünne Nadeln aufweist. Schmelzpunkt 73°

21·025 mg Substanz lieferten 19·030 mg CO₂ und 2·220 mg H₂O.

Gef.: 24·680/0 C, 1·180/0 H;

ber. für C₇H₁OCl₂Br₂: 25·090/0 C, 1·200/0 H₂O.

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol (1-Methoxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrobenzol).

10 g des trockenen 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibromanisols werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 100 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen und sofort nach erfolgter Lösung unter Umrühren in Eiswasser gegossen; nachdem sich der flockige Niederschlag zusammengeballt hat, wird abgesaugt. Es bildet sich neben dem weißen Nitroanisol auch ein gelber, alkalilöslicher Körper. Das Rohprodukt wird daher wiederholt mit 6/0iger Lauge zum Schmelzen erhitzt, bis die sauren Anteile völlig in Lösung gegangen sind, wodurch man das Nitroanisol in reinem, weißen Zustande erhält. Die so gereinigte Substanz wird aus konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung schießt die Substanz in körnigen Kryställchen an, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Schmelzpunkt 85·5°

0·2088 g Substanz lieferten 0·1665 g CO₂ und 0·0148 g H₂O.

0·1032 3·72 cm³ N bei 722 mm und 18°

Gef.: 21·750/0 C, 0·790/0 H, 4·010/0 N;

ber. für C₇H₃O₃NCl₂Br₂: 22·120/0 C, 0·790/0 H, 3·690/0 N.

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrophenol (1-Oxy-2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitrobenzol).

2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol wird in der üblichen Weise in eisessigsaurer Lösung 2 Stunden mit 66/0iger Bromwasserstoffsäure unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, der Niederschlag nach dem Absaugen in verdünnter Lauge gelöst und die alkalische Lösung filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird das ausgefallene Nitrophenol abgesaugt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Blättrige und tafelige Krystalle, welche bei 156 bis 158° schmelzen.

0·3690 g Substanz lieferten 0·2720 g CO₂ und 0·0201 g H₂O.
 3·658 mg 0·121 cm³ N bei 16° und 728 mm.
 Gef.: 20·10⁰/₁₀ C, 0·60⁰/₁₀ H, 3·74⁰/₁₀ N;
 ber. für C₆H₃O₃NCl₂Br₂: 19·68⁰/₁₀ C, 0·28⁰/₁₀ H, 3·83⁰/₁₀ N.

2, 6-Dijod-4-Bromphenol (1-Oxy-2, 6-Dijod-4-Brombenzol).

5 g *p*-Bromphenol (1 Mol) werden in einer 10⁰/₁₀igen wässerigen Lösung von 2·6 g Ätznatron (2 Mole) gelöst und dann mit 150 cm³ Wasser verdünnt. Ferner werden 15·4 g Jod (2 Mole) und 16 g Jodkalium in 20 cm³ Wasser gelöst und hierauf mit 150 cm³ Wasser verdünnt (beide Lösungen müssen stark verdünnt sein, da das Produkt sonst ölig ausfällt und dann nur schwer gereinigt werden kann). Die Jod-Jodkaliumlösung wird in kleinen Anteilen unter ständigem Umrühren der alkalischen *p*-Bromphenollösung zugegeben. Man läßt eine halbe Stunde stehen und gießt nachher unter Umrühren in schwefelige Säure. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Prismen, welche bei 129 bis 130° schmelzen.

3·772 mg Substanz lieferten 2·952 mg Br+J.
 Gef.: 78·26⁰/₁₀ Br+J;
 ber. für C₆H₃OBrJ₂: 78·57⁰/₁₀ Br+J.

2, 6-Dijod-4-Bromanisol (1-Methoxy-2, 6-Dijod-4-Brombenzol).

Das rohe 2, 6-Dijod-4-Bromphenol wurde in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Beim Umkrystallisieren des Anisols aus Alkohol erhält man weiße Prismen, welche bei 81° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 0·3332 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung Baubigny und Chavanne¹ 0·3560 g AgJ.
2. 0·3287 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Baubigny und Chavanne 0·3534 g AgJ.
3. 4·055 mg Substanz lieferten 3·063 mg Br+J.
 Gef.: 1. 57·75⁰/₁₀ J, 2. 58·12⁰/₁₀ J, 3. 75·54⁰/₁₀ Br+J;
 ber. für C₇H₅OBrJ₂: 57·85⁰/₁₀ J, 76·06⁰/₁₀ Br+J.

Über die Krystallform dieser Substanz wird am Schlusse dieser Arbeit berichtet.

Darstellung des 2, 4-Dichlorphenols.

Von dem 2, 4-Dichlorphenol, welches wir für unsere weiteren Versuche benötigten, findet sich im Schrifttum nur die Angabe, daß es bei der Chlorierung des Phenols neben geringeren Mengen des isomeren 2, 6-Dichlorphenols gebildet wird. Fischer² hat die etwa

¹ H. Emde, Chemikerzeitung, 35, 450 ff. (1911).
 Annalen, Supplementband, 7, 181.

90 Jahre zurückliegenden ersten Versuche von Laurent¹ über die Chlorierung des Phenols wiederholt, indem er in geschmolzenes Phenol Chlorgas eingeleitet hat. Er hat die Entstehung von 2,4-Dichlorphenol neben geringen Mengen von 2,6-Dichlorphenol und die Entstehung von 2,4,6-Trichlorphenol feststellen können. Seifart² hat im gleichen Jahre, in dem Fischer's Publikation erschienen ist, das reine 2,6-Dichlorphenol synthetisch dargestellt und bei seinem Präparate denselben Siedepunkt gefunden, den Fischer angibt.

Wir haben zur Darstellung des 2,4-Dichlorphenols ein Verfahren ausgearbeitet, welches es ermöglicht, das krystallisierte 2,4-Dichlorphenol frei vom isomeren 2,6-Dichlorphenol zu erhalten. Wir haben nämlich festgestellt, daß die Bildung von 2,6-Dichlorphenol ausbleibt, wenn man die berechnete Menge des mit Kohlensäure verdünnten Chlorgases (2 Mole) auf eine gekühlte Lösung von Phenol in Eisessig einwirken läßt.

Im deutschen Reichspatent Nr. 76.597 ist die interessante Beobachtung enthalten, daß sich beim Einleiten von Chlorgas in auf 150 bis 180° erhitztes Phenol ausschließlich *o*-Chlorphenol bildet. Es ist daher wohl möglich, daß durch die bei der Chlorierung des Phenols auftretende spontane Erwärmung, die bei Fischer's Arbeitsweise unvermeidlich war, auch der Eintritt eines zweiten Chloratoms in die *o*-Stellung, also die Bildung von *o-o*-Dichlorphenol begünstigt wird. Unsere Versuche haben tatsächlich gelehrt, daß beim Arbeiten in der Kälte und Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel die Reaktion so gut wie ausschließlich reines krystallisiertes 2,4-Dichlorphenol liefert.

In eine gekühlte Lösung von 50 g Phenol in 200 cm^3 Eisessig, die sich in einer Saugflasche von einem halben Liter Inhalt befindet, werden 75 g Chlorgas eingeleitet. Zur Darstellung dieser Chlormenge verwendet man 67 g Kaliumpermanganat und 440 cm^3 Salzsäure von der Dichte 1.17. Man arbeitet so, wie es für die Chlorierung des *p*-Bromphenols im Vorangehenden dargelegt worden ist. Nach beendeter Chlorierung wird in viel Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene schwere Öl wird im Scheidetrichter von der wässerigen Essigsäure getrennt und der Destillation unterworfen. Man leitet den Vorlauf, der mit Wasserdampf flüchtiges Dichlorphenol enthält, zur Beseitigung des intensiven Geruches in eine verdünnte Kalilauge enthaltende Vorlage. Steigt das Thermometer über 200°, so wechselt man die Vorlage und fängt die Fraktion bis 212° auf. Bei der Redestillation geht das 2,4-Dichlorphenol unter einem Drucke von 753 mm von 206 bis 208° (unkorr.) konstant über und erstarrt zu einer blendend weißen Krystallmasse.

2,4-Dichlor-6-Bromanisol (1-Oxy-2,4-Dichlor-6-Brombenzol).

Nach der Angabe von Garzino³ wurde durch Versetzen einer essigsauren Lösung von 2,4-Dichlorphenol mit 1 Mol Brom das 2,4-Dichlor-6-Bromphenol erhalten (F. P. 68°). Letzteres wird in üblicher

¹ Annalen, 23, 60.

Annalen, Supplementband, 7, 203.

³ Gazzetta chimica italiana, 17, 495.

Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert und dann zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stunde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Absaugen und Trocknen geht das Anisol bei einem Drucke von 749 *mm* zwischen 253 bis 258° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man prismatische Nadeln, welche bei 65° schmelzen.

20·670 *mg* Substanz lieferten 24·500 *mg* CO₂ und 3·680 *mg* H₂O.
0·2575 *g* nach Zeisel 0·2303 *g* AgJ.

Gef. 32·320% C, 1·990% H, 12·090% OCH₃;
ber. für C₇H₅OCl₂Br: 32·830% C, 1·970% H, 12·120% OCH₃.

2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitroanisol (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrobenzol).

10 *g* trockenes 2, 4-Dichlor-6-Bromanisol werden in kleinen Anteilen unter Umschütteln in 100 *cm*³ rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Kühlung allmählich 100 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Man läßt 5 Minuten stehen und gießt dann unter Umrühren auf Eis. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, welche bei 119 bis 120° schmelzen.

20·440 *mg* Substanz lieferten 18·020 *mg* CO₂ und 1·510 *mg* H₂O.
7·405 » 0·578 *cm*³ N bei 720 *mm* und 19°.

Gef.: 24·040% C, 0·820% H, 8·640% N;
ber. für C₇H₃O₅N₂Cl₂Br: 24·290% C, 0·870% H, 8·100% N.

2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrophenol (1-Oxy-2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitrobenzol) (V).

2, 4-Dichlor-6-Brom-3, 5-Dinitroanisol wird in essigsaurer Lösung mit 66%iger Bromwasserstoffsäure unter Rückflußkühlung solange erhitzt, bis eine kleine in Wasser eingegossene Probe sich auf Zusatz von verdünnter Lauge vollständig löst. Dann wird der ganze Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und in verdünnter Lauge gelöst. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Dinitrophenol ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol liefert es weiße prismatische Krystalle, welche bei 170 bis 171° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 20·130 *mg* Substanz lieferten 15·870 *mg* CO₂ und 9·900 *mg* H₂O.
2. 4·252 3·360 CO₂ » 0·420 » H₂O.
3. 6·300 0·49 N bei 720 *mm* und 19°.
4. 3·290 1·505 Cl+Br.

Gef.: 1. 21·500% C, 0·550% H; 21·550% C, 0·110% H; 3. 8·610% N;
4. 45·740% Cl+Br;
ber. für C₆HO₅N₂Cl₂Br: 21·700% C, 0·300% H, 8·440% N, 45·450% Cl+Br.

Darstellung des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) (Keto- bromierung des 2,4-Dichlorphenols).

Diese Reaktion wird in derselben Weise vorgenommen, wie es im Vorangehenden bei der Ketobromierung des 2,6-Dichlor-4-Bromphenols beschrieben wurde.

40 g 2,4-Dichlorphenol werden in 60 cm^3 20%iger Lauge gelöst und in 6 Liter mit 60 cm^3 40%iger Bromwasserstoffsäure versetzten Wassers eingegossen. Hierauf wird durchgeschüttelt, sofort eine Lösung von 60 cm^3 Brom und 160 g Bromkalium in 400 cm^3 Wasser zugegeben und wiederum gut geschüttelt. Nach 24 Stunden ist die Reaktion bereits beendet.

Geht man vom 2,4-Dichlor-6-Bromphenol aus, so dauert die Ketobromierung 5 bis 6 Tage.

Das Ketobromid wird nach dem Absaugen auf Tontellern an der Luft getrocknet.

1-Oxy-2,4-Dichlor-3,6-Dibrombenzol (XIII) oder 1-Oxy-2,4-Dichlor-5,6-Dibrombenzol (XIV).

Das am Tonteller getrocknete rohe 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VII) wird mit konzentrierter Schwefelsäure umgelagert, wie schon bei der Darstellung des 2,6-Dichlor-3,4-Dibromphenols (IX) näher beschrieben wurde. Nach dem Reinigen durch Auflösen in Lauge und Fällen des alkalischen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure wird das Phenol mehrere Male aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es bildet weiße, dünne, wollige Nadeln, welche bei 88 bis 89° schmelzen.

3·086 mg Substanz lieferten 2·480 mg CO_2 und 0·28 mg H_2O .

Gef.: 21·920% C, 0·100% H;

Ber. für $C_6H_2OCl_2Br_2$: 22·450% C, 0·630% H.

2-Chlor-3,6-Dibromchinon oder 2-Chlor-5,6-Dibromchinon.

16 g des aus Eisessig umkrystallisierten und getrockneten 2,4-Dichlor-3,6-Dibromphenols oder 2,4-Dichlor-5,6-Dibromphenols wurden allmählich in 80 cm^3 rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe blättrige Krystalle, welche bei 159° schmelzen.

3·694 mg Substanz lieferten 2·370 mg Cl+Br.

Gef.: 64·160% Cl+Br;

ber. für $C_6HO_2ClBr_2$: 65·040% Cl+Br.

**1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrombenzol
oder 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrombenzol.**

Das durch Auflösen in Lauge und Fällen des alkalischen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Dichlordibromphenol (XIII) oder (XIV) wird in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung behandelt. Das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Anisol geht bei einem Drucke von 755 *mm* zwischen 305 bis 312° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage zu einer weißen krystallinischen Masse. Aus Alkohol lieferte es weiße, dünne Nadeln, welche bei 78·5 bis 79·5° schmelzen.

0·2200 *g* Substanz lieferten 0·1999 *g* CO₂ und 0·0258 *g* H₂O.

0·3206 » nach Zeisel 0·2279 *g* AgJ.

Gef.: 24·780% C, 1·310% H, 9·390% OCH₃;

ber. für C₇H₄OCl₂Br₂: 25·090% C, 1·200% H, 9·260% OCH₃.

**1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol
oder 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.**

10 *g* trockenes Dichlordibromanisol werden in kleinen Anteilen in 100 *cm*³ rauchender Salpetersäure gelöst und dann unter Umrühren auf Eisstücke gegossen. Auch hier bildet sich wie bei der Darstellung des isomeren 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisols nebenbei ein gelber alkalilöslicher Körper. Es wird zur Reinigung genau so verfahren, wie beim 2, 6-Dichlor-3, 4-Dibrom-5-Nitroanisol. Aus Alkohol erhält man weiße Krystalle, welche bei 99 bis 100° schmelzen. Die Analysen ergaben:

1. 3·220 *mg* Substanz lieferten 2·590 *mg* CO₂ und 0·270 *mg* H₂O.

2. 5·055 » 0·162 *cm*³ N bei 20° und 723 *mm*.

Gef.: 1. 21·940% C, 0·930% H; 2. 3·550% N;

ber. für C₇H₃O₃NCl₂Br₂: 22·120% C, 0·790% H, 3·690% N.

**1-Oxy-2, 4-Dichlor-3, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol
oder 1-Oxy-2, 4-Dichlor-5, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol.**

3 *g* des Dichlordibromnitroanisols werden in 20 *cm*³ Eisessig gelöst und mit 30 *cm*³ 66% iger Bromwasserstoffsäure, welche in kleinen Anteilen zugegeben werden, 2 Stunden im Einschlifkolben unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in Lauge gelöst, die alkalische Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Nitrophenol wird aus verdünnter Essigsäure in körnigen Krystallen erhalten, welche bei 134 bis 135° schmelzen.

3·915 *mg* Substanz lieferten 2·855 *mg* CO₂ und 0·0160 *mg* H₂O.

4·225 0·134 *cm*³ N bei 16° und 728 *mm*.

Gef.: 19·890% C, 0·450% H, 3·580% N;

ber. für C₆HO₃NCl₂Br₂: 19·680% C, 0·280% H, 3·830% N.

2, 4-Dichlor-6-Jodphenol (1-Oxy-2, 4-Dichlor-6-Jodbenzol).

10 g 2, 4-Dichlorphenol (1 Mol) werden in einer Lösung von 3 g Ätznatron (1 Mol) in zirka 270 cm^3 Wasser gelöst und eine Lösung von 17 g Jod (1 Mol) und 17 g Jodkalium in zirka 250 cm^3 Wasser unter ständigem Umschütteln allmählich zugegeben. Nach einer halben Stunde wird unter Umrühren in überschüssige, wässrige, schwefelige Säure eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße nadelige Krystalle vom Schmelzpunkt 63°

0·2482 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Baubigny-Chavanne
0·2033 g AgJ.

Gef.: 44·290% J;

ber. $C_6H_3OCl_2J$: 43·940% J.

2, 4-Dichlor-6-Jodanisol (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Jodbenzol).

2, 4-Dichlor-6-Jodphenol werden in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat und Kali in den Methyläther übergeführt. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates wird 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 756 mm geht der Methyläther zwischen 278 bis 285° (unkorr.) über. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer schwach rosa gefärbten krystallinischen Masse. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße Prismen, welche bei 35° schmelzen.

3·982 mg Substanz lieferten 2·648 mg Cl+J.

Gef.: 65·750% Cl+J;

ber. für $C_7H_5OCl_2J$: 65·320% Cl+J.

2, 4-Dibrom-6-Jodphenol (1-Oxy-2, 4-Dibrom-6-Jodbenzol).

5 g 2, 4-Dibromphenol¹ (1 Mol) werden in einer Lösung von 1 g Ätznatron (1 Mol) in 100 cm^3 Wasser gelöst und eine Lösung von 7 g Jod (1 Mol) und 7 g Jodkalium in 100 cm^3 Wasser unter ständigem Umrühren allmählich zugegeben. Nach einer halben Stunde wird in überschüssige, wässrige, schwefelige Säure eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nadelige Krystalle, welche bei 106° schmelzen.

3·770 mg lieferten 2·876 mg Br+J.

Gef.: 76·290% Br+J;

ber. für $C_6H_3OBr_2J$: 75·910% Br+J.

2, 4-Dibrom-6-Jodanisol (1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Jodbenzol).

Das rohe 2, 4-Dibrom-6-Jodphenol wird in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und der Methyl-

¹ Dargestellt nach Pope und Wood, Journal of the chemical Society, 101, 1823.

äther aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, welche bei 76° schmelzen.

3·656 mg Substanz lieferten 2·680 mg Br+J.

Gef.: $73\cdot300\%$ Br+J;

ber. für $C_7H_5OBr_2J$: $73\cdot190\%$ Br+J.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2,6-Dijod-4-Bromanisols und des 2,4-Dibrom-6-Jodanisols folgendes mit:

Beide Substanzen sind einander sehr ähnlich und wahrscheinlich miteinander isomorph, von der entsprechenden Tribromverbindung aber durch die Symmetrieklasse verschieden (die J-Verbindungen sind monoklin domatisch, die Tribromverbindung prismatisch). Es sind nach der Orthodomonezone gestreckte, farblose Nadeln, in der

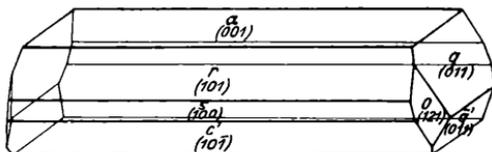


Fig. 1.

Längsrichtung liegt wahrscheinlich die spitze Bissectrix, auf der breitesten Fläche a (101) scheint eine sehr stumpfe Bissectrix oder die optische Normale zu stehen, Doppelbrechung ziemlich hoch. Die Enden werden gewöhnlich von einer Fläche (011) und einer (121) gebildet, seltener sind diese Formen mit beiden Flächen entwickelt. Ein Krystall von Dijodmonobromanisols, der an beiden Enden entwickelt war, zeigte nur 011 und 011 ohne Gegenflächen.

Das Axenverhältnis der Dibrommonojodverbindung ist $a:b:c$ $2\cdot0803:1:3\cdot1829$, μ $87^{\circ} 22' = 180 - \beta$; das der Dijodmonobromverbindung $2\cdot0362:1:3\cdot0916$, μ $87^{\circ} 20' = 180 - \beta$. Dijodparabromanisols:

$D = 2\cdot834$ Mol.-Gew. $438\cdot74$, Mol.-Vol. $154\cdot81$.

Topische Parameter χ ψ $\omega = 5\cdot9235$ $2\cdot9091$ $8\cdot9938$.

Entwickelt sind bei der ersteren Verbindung a (101), r (101), c (101), s (100), g (102), f (102), q (011) und o (121), m (110) und b (010), bei der zweiten wurden f , g und m nicht beobachtet, c und b scheinen bei beiden Spaltflächen zu sein, b aber weniger gut als bei Trijodanisols. Eine genauere Untersuchung über die Isomorphie dieser Verbindungen sowie eine ausführlichere Angabe der Winkel soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

Fig. 1 gibt eine schematische Abbildung der Krystalle des Dijodbromanisols, die zugleich auch für die Dibromjodverbindung gelten kann.

Ergänzung zu Dijodparabromanisols:

D $2\cdot834$, Mol.-Gewicht $438\cdot74$, Mol.-Vol. $154\cdot81$, Top.-Parameter $5\cdot9235$ $2\cdot9091$ $8\cdot9938$.

Ergänzung zu Dijodparachloranisols [Mon. 46, 114 (1925)]:

D $2\cdot5265$, Mol.-Gewicht $394\cdot23$, Mol.-Vol. $156\cdot04$, Top.-Parameter $6\cdot5556$ $6\cdot7303$ $5\cdot5387$

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, Sußmann Severin

Artikel/Article: [Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole. XVIII. Mitteilung über Bromphenole. 575-595](#)