

135. Hartwig Franzen und Erich Bockhacker: Vergleich der Umsetzungsfähigkeit von Chlor, Brom und Jod in den Halogen-nitro-benzolen. [1. Mitteilung über die Umsetzungsfähigkeit der Halogene.]

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Gelegentlich einiger Literaturstudien über die Beeinflussung der Umsetzungsfähigkeit von aromatisch gebundenem Halogen bemerkte der eine von uns, daß betreffs der Frage, welches von den Halogenen sich am schnellsten, und welches sich am langsamsten umsetzt, anscheinend Widersprüche vorhanden sind. Im allgemeinen wird man ja geneigt sein anzunehmen, daß ebenso wie in der aliphatischen Reihe auch in der aromatischen die Umsetzungsfähigkeit der Halogene mit steigendem Atomgewicht steigt. Bei einer Reihe von Umsetzungen gewisser Klassen aromatischer Halogenkörper ist das auch tatsächlich der Fall; bei andersartigen Umsetzungen anderer Klassen fällt jedoch die Umsetzungsfähigkeit mit steigendem Atomgewicht. Aber es sind anscheinend nicht nur diese beiden Fälle möglich, sondern es scheint mitunter, daß bei analogen Reaktionen analoger Körperklassen Chlor eine größere Umsetzungsfähigkeit als Brom, und dann wieder Brom eine größere als Chlor aufweisen kann. Die Sachlage ist recht verwickelt, so daß es von vornherein unmöglich erscheint, aus dem vorhandenen Material irgendwelche Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Um nun einen kleinen Einblick in diese Verhältnisse zu erhalten, haben wir die Umsetzungsfähigkeit der Halogene in den Halogen-*o*- und *p*-nitro-benzolen und in den Halogen-2.4-dinitro-benzolen untersucht.

Was wir über die Unterschiede der Umsetzungsfähigkeit der Halogene in den Halogen-nitro-benzolen wissen, ist recht wenig, da die meisten einschlägigen Beobachtungen rein qualitativer Natur sind und gelegentlich der Gewinnung von anderen Nitrokörpern aus den Halogen-nitro-benzolen gemacht wurden. Nur über die Umsetzungsgeschwindigkeit der Halogene in den Halogen-2.4-dinitro-benzolen mit Natriummethylat und Natriumäthylat sind wir durch die Arbeiten von P. K. Lulofs¹⁾ und von J. W. Beekmann²⁾ gut unterrichtet. Wird die Umsetzungsfähigkeit des Jods in diesen Körpern mit Natriumäthylat bei 15° gleich 1 gesetzt, so ist die des Broms gleich 4.6 und die des Chlors gleich 7.2. Weit größer ist noch die Umsetzungsfähigkeit des Fluors: es reagiert mit Natriummethylat ungefähr 600-mal so rasch wie das Chlor. Auf die anderen diesbezüglichen Beob-

¹⁾ R. 20, 292 [1901].

²⁾ R. 23, 225 [1904].

achtungen, die meistens rein qualitativer Natur sind, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Für die Vorversuche benutzten wir meistens Kahlbaumsche Präparate oder auch solche, die im hiesigen Laboratorium gelegentlich dargestellt waren. Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse schien es jedoch zweckmäßig zu sein, von Stoffen mit bekannter Vorgeschichte auszugehen, weshalb später alle Halogen-nitro-Körper, mit Ausnahme des 1-Chlor-2,4-dinitro-benzols, welches lediglich durch Umkrystallisieren eine Reinigung erfuhr, von uns selbst dargestellt wurden. Sämtliche Halogen-nitro-benzole wurden durch Analysen auf ihre Reinheit geprüft.

Die Umsetzungsfähigkeit der Halogen-nitro-Körper wurde ausschließlich in alkoholischer Lösung ermittelt. Im allgemeinen wurden 5 MM Substanz mit 25 MM der Base (Piperidin, Diäthylamin, Ammoniak, Natriumäthylat) zur Umsetzung gebracht. Die Lösung wurde bei 0° oder bei Zimmertemperatur stehen gelassen, gekocht oder in kleinen Bombenröhren im Dampftopf auf 100° erhitzt. Nach bestimmter Zeit (die Zeiten bei 100° gelten einschließlich Anheizen) wurde das Gemisch in Wasser gegossen, mit Salpetersäure angesäuert, die ausgefallenen organischen Stoffe abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Die gebildete Halogenwasserstoffsäure wurde dann aus dem Filtrat mit Silbernitrat gefällt, das Halogensilber abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Betrachtet man zunächst die mit den 1-Halogen-2-nitro-benzolen erhaltenen Werte, so zeigt sich, daß mit Diäthylamin und mit Piperidin die Umsetzungsfähigkeit des Broms größer ist als die des Chlors, und diese wieder größer als die des Jods. Bei der Umsetzung mit Natriumäthylat reagiert Brom ebenfalls rascher als Chlor.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den 1-Halogen-4-nitro-benzolen. Mit Diäthylamin und mit Piperidin setzt sich Brom ebenfalls rascher um als Chlor, und dieses wieder schneller als Jod; bei der Einwirkung von Natriumäthylat aber ist die Umsetzungsfähigkeit des Chlors größer als die des Broms, und diese wieder größer als die des Jods.

Bei der Umsetzung der 1-Halogen-2,4-dinitro-benzole mit Ammoniak, Piperidin, Anilin und Natriumäthylat reagiert von den drei Halogenen wieder Jod am langsamsten; bei der Einwirkung von Ammoniak und Natriumäthylat setzt sich Chlor schneller um als Brom, und bei der von Piperidin und Anilin Brom schneller als Chlor.

Die Verhältnisse liegen hier also recht verwickelt, so daß das Material keineswegs genügt, um irgendwelche Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Interessant ist auch noch ein Vergleich der Umsetzungsfähigkeit der verschiedenen Basen mit den Halogen-nitro-benzolen. Man wird von vornherein geneigt sein anzunehmen, daß in dieser Beziehung ein Zusammenhang mit ihrer Affinitätsgröße insofern besteht, daß die stärkere Base sich rascher als die schwächere umsetzt. Das ist aber nur zum Teil der Fall. Ammoniak ist schwächer als Diäthylamin und Piperidin; es reagiert auch langsamer als diese beiden. Diäthylamin ist schwächer als Piperidin; das erste reagiert langsamer. Piperidin ist stärker als Anilin; letzteres reagiert langsamer. Nun ist aber Ammoniak eine erheblich stärkere Base als Anilin, aber die letzte reagiert erheblich schneller mit den 1-Halogen-2,4-dinitro-benzolen als die erste. Ein Parallelismus zwischen der Affinitätsgröße der Basen und ihrer Umsetzungsfähigkeit mit den Halogen-nitro-benzolen in der Weise, daß die stärkere Base auch immer schneller als die schwächere reagiert, ist jedenfalls nicht in allen Fällen vorhanden. Zu bemerken ist noch, daß Natriumäthylat sich erheblich schneller als alle untersuchten Amine umsetzt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Bei der Umsetzung der 1-Halogen-2-nitro-benzole und der 1-Halogen-4-nitro-benzole mit Diäthylamin, Piperidin und Natriumäthylat ist die Umsetzungsfähigkeit des Jods am kleinsten. Bei der Einwirkung der beiden ersten Stoffe reagiert Brom rascher als Chlor, und bei der Einwirkung des letzten im Falle des 1-Chlor-2-nitro-benzols Brom ebenfalls schneller als Chlor, im Falle des 1-Chlor-4-nitro-benzols Chlor dagegen rascher als Brom.

Bei der Umsetzung der 1-Halogen-2,4-dinitro-benzole mit Ammoniak, Piperidin, Anilin und Natriumäthylat reagiert Jod am langsamsten; bei der mit Ammoniak und Natriumäthylat reagiert Chlor schneller als Brom, und bei der mit Piperidin und Anilin Brom schneller als Chlor.

Es besteht keine allgemeine Parallelität zwischen der Affinitätsgröße der Amine und ihrer Umsetzungsfähigkeit mit den Halogen-nitro-benzolen in der Weise, daß die stärkere Base schneller als die schwächere reagiert; das Umgekehrte kann auch der Fall sein.

1-Chlor-2 nitro-benzol.

Ammoniak: Bei gleicher und höherer Basen-Konzentration wie in den folgenden Versuchen wurde mit und ohne Zusatz von Kaliumjodid bei 72-stündigem Erhitzen auf 100° kein Umsatz erzielt.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 ccm Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.0706 g AgCl, entspr. 9.85 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 25 cem Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.3136 g AgCl, entspr. 43.75 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.4444 g AgCl, entspr. 62.01 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 25 cem Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.1149 g AgCl, entspr. 16.03 % Umsatz. — Dasselbe 2 Stdn. kochen: 0.1690 g AgCl, entspr. 22.18 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.2430 g AgCl, entspr. 33.90 % Umsatz.

1-Brom-2-nitro-benzol.

Ammoniak: Der Körper zeigt das gleiche Verhalten wie 1-Chlor-2-nitro-benzol.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 cem Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.1696 g AgBr, entspr. 18.06 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 25 cem Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.5900 g AgBr, entspr. 62.83 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.7604 g AgBr, entspr. 80.98 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 25 cem Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.4312 g AgBr, entspr. 45.92 % Umsatz. — Dasselbe 2 Stdn. kochen: 0.6180 g AgBr, entspr. 65.81 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.6307 g AgBr, entspr. 67.17 % Umsatz.

1-Jod-2-nitro-benzol.

Ammoniak: Der Körper zeigt das gleiche Verhalten wie die Chlorverbindung.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 cem Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.1076 g AgJ, entspr. 9.16 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 25 cem Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.3471 g AgJ, entspr. 29.57 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.5110 g AgJ, entspr. 43.53 % Umsatz.

1-Chlor-4-nitro-benzol.

Ammoniak: Der Körper zeigt ein gleiches Verhalten wie die vorhergehenden.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 cem Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.0218 g AgCl, entspr. 3.04 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 40 cem Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.0750 g AgCl, entspr. 10.47 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.1370 g AgCl, entspr. 19.12 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 25 cem Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.1542 g AgCl, entspr. 21.51 % Umsatz. — Dasselbe 2 Stdn. kochen: 0.2180 g AgCl, entspr. 30.41 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.2958 g AgCl, entspr. 41.27 % Umsatz.

1-Brom-4-nitro-benzol.

Ammoniak: Der Körper zeigt ein gleiches Verhalten wie die vorhergehenden.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 cem Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.0400 g AgBr, entspr. 4.26 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 40 ccm Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.1345 g AgBr, entspr. 14.32 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.2339 g AgBr, entspr. 24.91 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 25 ccm Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.1780 g AgBr, entspr. 18.95 % Umsatz. — Dasselbe 2 Stdn. kochen: 0.2634 g AgBr, entspr. 28.05 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.3144 g AgBr, entspr. 33.48 % Umsatz. — 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 75 ccm Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.0745 g AgBr, entspr. 7.93 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.2396 g AgBr, entspr. 25.52 % Umsatz.

1-Jod-4-nitro-benzol.

Ammoniak: Der Körper zeigt ein gleiches Verhalten wie die vorhergehenden.

Diäthylamin: 5 MM Sbst., 25 MM Diäthylamin, 40 ccm Alkohol, 72 Stdn. 100°: 0.0194 g AgJ, entspr. 1.65 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 40 ccm Alkohol, 4 Stdn. 100°: 0.0270 g AgJ, entspr. 2.29 % Umsatz. — Dasselbe 8 Stdn. 100°: 0.0586 g AgJ, entspr. 4.99 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 10 MM Natriumäthylat, 75 ccm Alkohol, 1 Stde. kochen: 0.0513 g AgJ, entspr. 4.36 % Umsatz. — Dasselbe 4 Stdn. kochen: 0.1652 g AgJ, entspr. 14.08 % Umsatz.

1-Chlor-2.4-dinitro-benzol.

Ammoniak: 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 80 ccm Alkohol, 96 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.0662 g AgCl, entspr. 9.23 % Umsatz. — 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 35 ccm Alkohol, 20 Min. 100°: 0.1752 g AgCl, entspr. 24.44 % Umsatz. — Dasselbe 25 Min. 100°: 0.2624 g AgCl, entspr. 36.61 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 85 ccm Alkohol, 2 Stdn. + 2°: 0.7178 g AgCl, entspr. 100.15 % Umsatz. — Dasselbe 30 Min. + 2°: 0.5276 g AgCl, entspr. 73.61 % Umsatz. — Dasselbe 15 Min. — 2°: 0.3254 g AgCl, entspr. 45.40 % Umsatz. — Dasselbe 15 Min. Zimmertemperatur (12°): 0.5984 g AgCl, entspr. 83.49 % Umsatz.

Anilin: 5 MM Sbst., 25 MM Anilin, 85 ccm Alkohol, 12 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.1958 g AgCl, entspr. 27.32 % Umsatz. — Dasselbe: 0.1923 g AgCl, entspr. 26.83 % Umsatz. — Dasselbe: 0.1900 g AgCl, entspr. 26.51 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 5 MM Natriumäthylat, 85 ccm Alkohol, 5 Min. Zimmertemperatur (10°): 0.1542 g AgCl, entspr. 21.51 % Umsatz.

1-Brom-2.4-dinitro-benzol.

Ammoniak: 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 80 ccm Alkohol, 96 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.0726 g AgBr, entspr. 7.73 % Umsatz. — 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 35 ccm Alkohol, 20 Min. 100°: 0.2018 g AgBr, entspr. 21.49 % Umsatz. — Dasselbe 25 Min. 100°: 0.3266 g AgBr, entspr. 34.78 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 85 ccm Alkohol, 2 Stdn. + 2°: 0.9387 g AgBr, entspr. 99.97 % Umsatz. — Dasselbe 30 Min. + 2°:

0.7003 g AgBr, entspr. 74.58 % Umsatz. — Dasselbe 15 Min. — 2°: 0.4323 g AgBr, entspr. 46.04 % Umsatz. — Dasselbe 15 Min. Zimmertemperatur (12°): 0.8090 g AgBr, entspr. 86.15 % Umsatz.

Anilin: 5 MM Sbst., 25 MM Anilin, 85 ccm Alkohol, 12 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.3656 g AgBr, entspr. 38.93 % Umsatz. — Dasselbe: 0.3332 g AgBr, entspr. 35.48 % Umsatz. — Dasselbe: 0.3804 g AgBr, entspr. 37.32 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 5 MM Natriumäthylat, 85 ccm Alkohol, 5 Min. Zimmertemperatur (10°): 0.1342 g AgBr, entspr. 14.10 % Umsatz.

1-Jod-2.4-dinitro-benzol.

Ammoniak: 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 80 ccm Alkohol, 96 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.0236 g AgJ, entspr. 2.01 % Umsatz. — 5 MM Sbst., 25 MM Ammoniak, 35 ccm Alkohol, 20 Min. 100°: 0.0824 g AgJ, entspr. 7.02 % Umsatz. — Dasselbe 25 Min. 100°: 0.1332 g AgJ, entspr. 11.35 % Umsatz.

Piperidin: 5 MM Sbst., 25 MM Piperidin, 85 ccm Alkohol, 15 Min. Zimmertemperatur (12°): 0.2995 g AgJ, entspr. 25.51 % Umsatz.

Anilin: 5 MM Sbst., 25 MM Anilin, 85 ccm Alkohol, 12 Stdn. Zimmertemperatur (10°): 0.1244 g AgJ, entspr. 10.59 % Umsatz.

Natriumäthylat: 5 MM Sbst., 5 MM Natriumäthylat, 85 ccm Alkohol, 5 Min. Zimmertemperatur (10°): 0.0410 g AgJ, entspr. 3.49 % Umsatz.

136 Karl v. Auwers und Marianne Duesberg: Über Struktur- und Stereo-Isomerie bei Indazol-Derivaten und die Konstitution der Indazole.

(Eingegangen am 31. März 1920.)

Wie bereits kurz mitgeteilt wurde¹⁾, lassen sich aus Indazolen strukturisomere Alkylverbindungen und stereoisomere Acylderivate gewinnen. Im Folgenden soll eine genauere Schilderung dieser Verhältnisse gegeben und im Anschluß daran die Frage nach der Konstitution der Stammsubstanzen, der Indazole, erörtert werden.

I. Die strukturisomeren Alkylderivate.

Erhitzt man das Indazol oder seine Homologen mit einem Überschuß von Jodalkyl im Rohr auf 100°, so erhält man, wie bereits E. Fischer²⁾ und seine Schüler³⁾ feststellten, die jodwasserstoffsauren Salze der 2-Alkyl-Derivate. Nebenprodukte entstehen hierbei nur in geringfügiger Menge; die Ausbeuten an diesen Basen, die man aus der wäßrigen Lösung ihrer Salze durch Laugen in Freiheit setzt, sind

¹⁾ B. 52, 1330 [1919].

²⁾ E. Fischer und Tafel, A. 227, 314, 321, 322 [1885].

³⁾ Schad, B. 26, 213 [1893].