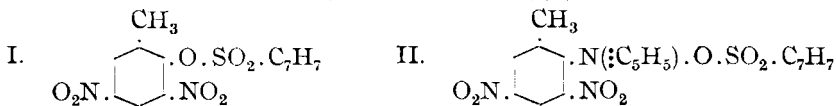


**25. W. Borsche und E. Feske: Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen, II.¹⁾
Über den Mechanismus der Ullmann-Nadai'schen Reaktion.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. November 1926.)

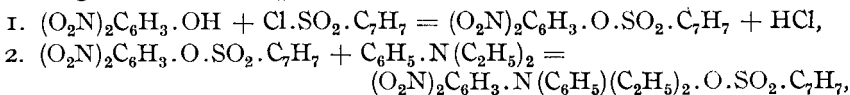
Erhitzt man 2.4-Dinitro-phenole mit gewissen tertiären Basen, z. B. *N*-Diäthyl-anilin, und Toluol-*p*-sulfochlorid, so bekommt man, wie zuerst Ullmann und Nadai²⁾ beobachteten, neben 2.4-Dinitro-phenol-toluol-*p*-sulfonestern reichlich 2.4-Dinitro-chlor-benzole, die so in vielen Fällen am vorteilhaftesten gewonnen werden. Wir haben von dieser eleganten Reaktion in den letzten Jahren häufig Gebrauch gemacht und uns im Zusammenhange damit mit Erfolg bemüht, ihren bisher noch nicht recht durchsichtigen Mechanismus aufzuklären. Dabei gingen wir von den Dinitro-phenol-sulfonestern aus. Da sie die normalen Produkte der Umsetzung zwischen Dinitro-phenolen und Sulfochloriden darstellen, vermuteten wir, daß die Dinitro-chlor-benzole aus ihnen erst nachträglich durch den bei der Umsetzung abgespaltenen Chlorwasserstoff gebildet würden. Um das zu beweisen, ließen wir Chlorwasserstoff unter denselben Bedingungen wie Ullmann und Nadai, d. h. bei Gegenwart von *N*-Diäthyl-anilin, auf fertigen 3.5-Dinitro-kresol-2-toluol-4-sulfonester (I)³⁾ einwirken. In der



Tat erhielten wir so neben unverändertem Ausgangsmaterial etwa dieselbe Ausbeute an 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol wie aus 3.5-Dinitro-kresol-2 selbst nach der Vorschrift von Ullmann und Shirang M. Sané⁴⁾.

Nun blieb noch zu ermitteln, in welcher Weise sich die tertiäre Base an der Umsetzung zwischen Dinitro-phenol-sulfonester und Chlorwasserstoff beteiligt, ob nur mittelbar, indem sie letzteren als Chlorhydrat bindet und so im Reaktionsgemisch festhält, oder unmittelbar dadurch, daß sie sich mit den Sulfon-estern zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt, deren Zerfall bei Gegenwart von Chlorwasserstoff dann die Dinitro-chlor-benzole liefert. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir einmal Dinitro-*o*-kresol-toluolsulfonester, das andere Mal das quaternäre Ammoniumsalz II, das durch Zusammenlagerung des Esters mit Pyridin entsteht, mit mäßig verdünnter Salzsäure erhitzt. Ersterer ergab ausschließlich Dinitro-*o*-kresol und Toluol-*p*-sulfonsäure, letzterer dagegen 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol in ausgezeichneter Ausbeute.

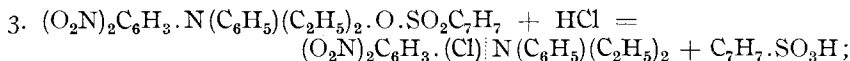
Der Austausch von Hydroxyl gegen Chlor in Polynitrophenolen dürfte sich bei dem Verfahren von Ullmann und Nadai demnach folgendermaßen abspielen:



¹⁾ I. Mitteilung: B. **50**, 1339 [1917]. ²⁾ B. **41**, 1870 [1908].

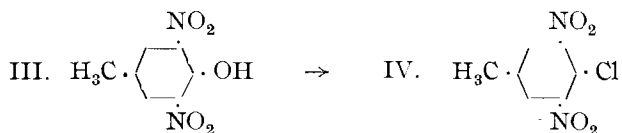
³⁾ Auf diesen, und nicht auf 2.4-Dinitro-phenol-sulfonester, weil 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol höher schmilzt als 2.4-Dinitro-chlor-benzol und deshalb angenehmer zu reinigen ist.

⁴⁾ B. **44**, 3730 [1911].



d. h. Polynitro-phenol und Sulfochlorid setzen sich unter Austritt von Salzsäure zum Sulfon-ester des Polynitro-phenols um, der sich mit Diäthyl-anilin zu sulfonsaurem Diäthyl-phenyl-dinitrophenyl-ammonium vereinigt. Dieses wird durch den im Reaktionsgemisch festgehaltenen Chlorwasserstoff mehr oder weniger weitgehend in Diäthyl-phenyl-dinitrophenyl-ammoniumchlorid verwandelt und spaltet sich dann in Diäthyl-anilin und Dinitrochlor-benzol.

Aus dem Einblick in den Mechanismus, der Ullmann-Nadaischen Reaktion ergeben sich verschiedene Verbesserungen für ihre präparative Verwertung. Einmal kann man jetzt auch den Teil des eingesetzten Dinitrophenols, der in den Sulfon-ester übergeht, für die Gewinnung der Chlorverbindung nutzbar machen. Dazu lassen sich nach dem neuen Verfahren auch solche Polynitro-phenole, die nach Ullmann und Nadai fast nur Sulfon-ester geben, wie 3,5-Dinitro-kresol-4 (III)⁵⁾, recht glatt in die entsprechenden Polynitro-chlor-benzole (IV) verwandeln:



Dagegen sind bisher unsere Versuche, auf die eine oder andere Weise, durch Toluol-sulfobromid + *N*-Diäthyl-anilin oder durch Zerlegung des quaternären Ammonium-toluolsulfonats mit Bromwasserstoffsäure, ein Dinitro-phenol in das entsprechende Dinitro-brom-benzol zu verwandeln, im wesentlichen erfolglos geblieben.

Beschreibung der Versuche.

I. 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol.

3,5-Dinitro-2-oxy-toluol-toluol-4-sulfonester und *N*-Diäthyl-anilin-Chlorhydrat: 6 g Diäthyl-anilin in 30 ccm Nitro-benzol wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt, 5 g Sulfon-ester hinzugefügt und im Ölbad 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann wurde mit etwas verd. Salzsäure versetzt und das Nitro-benzol im Dampfstrom abdestilliert. Im Kolben blieb ein dunkelbraunes, beim Erkalten krystallin erstarrendes Öl zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte es gelblichweiße Nadelchen vom Schmp. 61° des 3,5-Dinitro-2-chlor-toluols; Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat unverändert, Ausbeute 1.5 g = 53% der Theorie.

3,5-Dinitro-2-oxy-toluol-toluol-4-sulfonester und Chlorwasserstoff: 2 g des Sulfon-esters wurden mit 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff je 15 Stdn. einmal auf 130°, ein zweites Mal auf 160° erhitzt. Bei dem ersten Versuch war ziemlich viel Ausgangsmaterial unverändert geblieben, bei dem zweiten reichlich schwarzbraunes Harz entstanden. In den Mutterlaugen davon fanden sich beide Male nur Dinitro-*o*-kresol und Toluol-*p*-sulfonsäure.

⁵⁾ B. 46, 2117 [1913].

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3.5-Dinitrotoluyl-2-pyridinium-toluol-*p*-sulfonat.

Wenn man 3.2 g des Dinitro-*o*-kresol-toluol-*p*-sulfonesters mit 5–6 ccm Pyridin gelinde erwärmt, lösen sie sich zunächst. Nachher scheidet sich bald das Sulfonat als dicker Krystallbrei ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. läßt man erkalten, saugt ab, löst in absol. Alkohol⁶⁾ und fällt durch Äther das reine Salz in weißen, bei 196⁰ schmelzenden Blättchen.

0.1299 g Sbst.: 11.3 ccm N (21⁰, 758 mm). — C₁₀H₁₇O₇N₃S. Ber. N 9.74. Gef. N 10.10.

1 g davon erhitzten wir mit 10 ccm 5-*n*. Salzsäure 10 Stdn. auf 170⁰. Danach hatte sich aus der klaren gelben Lösung des Ausgangsmaterials das rohe 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol als braunes, toluol-haltiges Öl abgeschieden. In üblicher Weise isoliert und gereinigt, zeigte es ohne weiteres den richtigen Schmp. 61⁰; Ausbeute 0.4 g = 80% der Theorie.

Für die präparative Darstellung von Dinitro-*o*-chlor-toluol aus Dinitro-*o*-kresol braucht man das Pyridiniumsalz vor der Spaltung nicht in reiner Form darzustellen. Man kann dabei vorteilhaft folgendes abgekürzte Verfahren einschlagen: 2 g Dinitro-*o*-kresol werden in einem Bombenrohr mit 2 ccm Pyridin übergossen und im siedenden Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, dann nach Zugabe von 2 g Toluol-*p*-sulfochlorid noch weitere 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. Man erhält eine zähflüssige, rote Schmelze, die sich klar mit gelber Farbe in 12 ccm 5-*n*. Salzsäure löst. Nach dem Zuschmelzen der Bombe erhitzt man diese Lösung etwa 8 Stdn. auf 170⁰ und arbeitet auf wie vorher. Ausbeute etwa 1.6 g = 75% der Theorie.

II. 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol aus 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol.

Läßt man Diäthyl-anilin-Chlorhydrat in Nitro-benzol 6 Stdn. bei 110⁰ auf Dinitro-*p*-kresol-toluol-*p*-sulfonester einwirken, so bekommt man etwa dieselbe Ausbeute an 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol wie bei der Umsetzung von Dinitro-*p*-kresol mit Toluol-*p*-sulfochlorid in Diäthyl-anilin, bestenfalls 10–15% der Theorie. Dagegen kann man es durch Spaltung des [Dinitro-*p*-kresol-pyridinium]-toluol-*p*-sulfonats ohne Schwierigkeit zu etwa 70% der Theorie gewinnen.

[3.5-Dinitro-toluol-4-pyridinium]-toluol-*p*-sulfonat, unter ganz denselben Bedingungen wie das im vorigen Abschnitt beschriebene Isomere durch Vereinigung der Komponenten dargestellt, wird aus seiner alkohol. Lösung durch Äther in rötlich gelben Nadelchen gefällt und schmilzt bei 179⁰. 4.432 mg Sbst.: 0.372 ccm N (19⁰, 748 mm). — C₁₉H₁₇O₇N₃S. Ber. N 9.74. Gef. N 9.66.

3 g davon haben wir mit 10 ccm 5-*n*. Salzsäure 8 Stdn. auf 160–170⁰, weitere 8 Stdn. auf 190–200⁰ erhitzt. Das krystallin erstarrende Rohprodukt ließ sich durch Kochen seiner alkohol. Lösung mit Tierkohle weitgehend entfärben. Es setzte sich daraus in gelblichen Nadelchen ab, die für sich und mit einem Vergleichspräparat von 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol gemischt bei 116⁰ schmolzen.

0.1373 g Sbst.: 0.0900 g AgCl. — C₇H₅O₄N₃Cl. Ber. Cl 16.37. Gef. Cl 16.22.

Natürlich lassen sich auch in diesem Falle Darstellung und Spaltung des Toluol-*p*-sulfonates genau so wie oben zu einer fortlaufenden Reaktionsfolge zusammenziehen.

⁶⁾ Dabei bleibt eine geringe Menge gelber Nadelchen zurück, die aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden können und sich nach vorheriger Schwärzung bei 243⁰ bis 244⁰ lebhaft zersetzen.