

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Halogen-verschiebungen und -abspaltungen bei aromatischen Halogenverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren

Von Hans Meerwein, Paul Hofmann und Friedrich Schill¹⁾

(Eingegangen am 6. Dezember 1939)

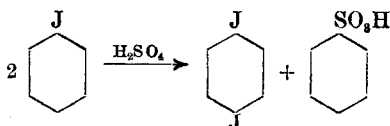
Wanderungen aromatisch gebundener Halogenatome, teils innerhalb desselben Moleküls, teils von einem Molekül zu einem anderen, sind bereits mehrfach beobachtet worden²⁾. Sie voll-

¹⁾ Diss. Marburg 1939.

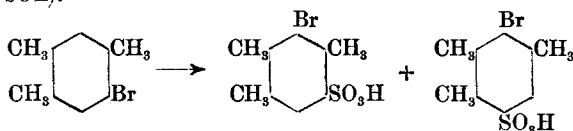
²⁾ Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung der weit verstreuten Beobachtungen in chronologischer Reihenfolge: Fittig u. Büchner, Liebigs Ann. Chem. 188, 20 (1853); Fittig, Mager u. Büchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1175 (1874); 8, 362 (1875); Limpricht, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 154 (1877); Herzig, Mh. Chem. 2, 192 (1881); Dumreicher, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 33, 1866 (1882); Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1221 (1886); 20, 2837 (1887); 21, 2824 (1888); 22, 1580 (1889); Roux, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, Ref. 441 (1886); Neumann, Liebigs Ann. Chem. 241, 33 (1887); Kürzel, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1586 (1889); Hammerich, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1634 (1890); Bauch, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3117 (1890); Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2318 (1890); Thöl u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1526, 1527 (1892); 26, 1099, 1105, 1108 (1893); Jackson u. Gallivan, J. Amer. chem. Soc. 18, 251 (1896); Armstrong u. Wynne, Chem. News 76, 69 (1897); Kohn u. Müller, Mh. Chem. 30, 407 (1909); Boyle, J. chem. Soc. London 95, 1683 (1909); Wheeler u. Liddle, J. Amer. chem. Soc. 42, 453 (1909); D.R.P. 261270 (Frld. 11, 558); D.R.P. 275299 (Frld. 12, 415); Nicolet u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 43, 2081 (1921); 49, 1796—1810 (1927); Heller, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 793 (1912); Heller u. Müller-Bardorff, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 497 (1925); Smith u. Moyle, J. Amer. chem. Soc. 55, 1676 (1933); 58, 1 (1936); Lohfert, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1939 (1930); Moyle u. Smith, J. org. Chemistry 2, 112 (1937); Heilbron, Heslop und Irving, J. chem. Soc. London 1936, 781; Nenitzescu, Angew. Chem. 1939, 237; Kränzlein, Aluminiumchlorid in der org. Chemie, 3. Aufl. S. 218 (1939).

ziehen sich meist unter dem Einfluß von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, wobei die Halogenwanderung sehr häufig mit einer gleichzeitigen Sulfurierung verbunden ist, das Halogenatom also gewissermaßen durch die Sulfogruppe verdrängt wird.

So liefert Jodbenzol beim 2-stündigen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° neben Jodbenzolsulfosäure p-Dijodbenzol und Benzolsulfosäure (Neumann):



Aus dem 5-Brom-pseudocumol entstehen bei mehrwöchentlicher Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure die beiden Sulfosäuren des 3-Brom-pseudocumols (Jacobsen):



Ähnlich wie die konz. Schwefelsäure, wenn auch weniger energisch und weniger glatt, wirkt Aluminiumchlorid, in einzelnen Fällen auch konz. Salzsäure. So wird p-Bromanilin, wie Fittig und Büchner schon im Jahre 1853 beobachteten, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° in 2,4-Dibromanilin umgewandelt.

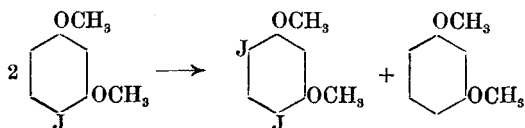
Amidogruppen, Hydroxylgruppen und Methoxylgruppen in o- oder p-Stellung zum Halogenatom, erleichtern dessen Wanderung außerordentlich. Dies kann so weit gehen, daß eine Halogenwanderung auch bei Abwesenheit von Katalysatoren schon durch einfaches Erhitzen erfolgt. So geht p-Bromanilin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in ein Gemisch von Anilin, 2,4-Dibromanilin und 2,4,6-Tribromanilin über¹⁾. 1-Amino-4-bromanthrachinon gibt kurze Zeit auf 220° erhitzt 1-Amino-2-bromanthrachinon²⁾.

¹⁾ Fittig, Mager u. Büchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1175 (1874); 8, 862 (1875).

²⁾ D.R.P. 275299 (Friedl. 12, 415).

Über den Mechanismus dieser Halogenwanderungen hat man sich bisher keine befriedigende Vorstellung machen können. Da in fast allen Fällen im Verlaufe der Umlagerung freies Halogen auftritt, hat man vielfach angenommen, daß zunächst Halogen abgespalten wird, das sodann in statu nascendi in ein 2. Molekül der betreffenden Halogenverbindung eintritt. Halogenierungen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid schienen diese Ansicht zu stützen¹⁾.

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Borfluoridverbindungen organischer Substanzen beobachteten wir, daß der 4-Jodresorcin-dimethyläther außerordentlich leicht unter den verschiedensten Bedingungen in ein Gemisch von 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther übergeht:



Übergießt man z. B. den Monojodresorcin-dimethyläther in der Kälte mit Borfluoridätherat, so erfolgt die Umwandlung der leicht löslichen Monojodverbindung in den schwerlöslichen Dijodresorcin-dimethyläther so rasch, daß es überhaupt nicht zur Auflösung der Monojodverbindung kommt. Nach kurzer Zeit ist die Umwandlung nahezu vollständig (Ausbeute 90%).

Auch stark verd. ätherische Lösungen von Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Aluminiumchlorid bewirken die Umwandlung der Monojodverbindung in die Dijodverbindung schon bei Zimmertemperatur; desgleichen ätherische Salzsäure, ätherische Schwefelsäure, Eisessig-Salzsäure, sowie Lösungen aromatischer Sulfosäuren in Eisessig. Mit Ameisensäure erfolgt die Disproportionierung erst in der Wärme. Auch Phosphor-pentoxyd, nicht aber Phosphorsäure bewirkt, wenn auch langsam, die Umwandlung einer

¹⁾ Neumann, Liebigs Ann. Chem. 241, 82 (1887); Herzig, Mh. Chem. 2, 195 (1881); Nicolet, J. Amer. chem. Soc. 43, 2082 (1921).

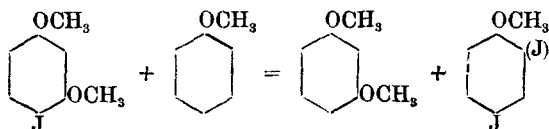
benzolischen Lösung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung schon bei Zimmertemperatur.

Bei allen diesen Versuchen wurde stets eine mehr oder weniger starke Färbung der Reaktionslösung durch ausgeschiedenes Jod beobachtet. Daß aber das Auftreten von freiem Jod mit der Wanderung des Jodatoms direkt nichts zu tun hat, ließ sich dadurch zeigen, daß sich die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung mit einer ätherischen Lösung von Borfluoridätherat durchführen ließ, ohne daß dabei erkennbare Mengen von freiem Jod auftraten; die Lösung blieb bis zum Schluß des Versuches vollkommen farblos. Schließlich haben wir nachgewiesen, daß der Resorcin-dimethyläther unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auch in Gegenwart entsprechender Mengen der oben genannten Katalysatoren durch elementares Jod nicht jodiert wird.

Die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther ist umkehrbar. Sie verläuft, wenn sich nicht die schwerlösliche Dijodverbindung aus dem Gleichgewicht ausscheidet, unvollständig. Die Umkehrbarkeit der Reaktion wird durch folgenden Versuch sehr eindrucksvoll demonstriert. Erwärmt man 3 g Dijodresorcin-dimethyläther mit 10 g Resorcin-dimethyläther und 3 g Trichloressigsäure 5 Stdn. auf 120°, so geht die schwerlösliche Dijodverbindung allmählich in Lösung. Läßt man langsam erkalten, so scheidet sich der größte Teil des Dijodresorcin-dimethyläthers wieder ab. Zersetzt man jedoch das heiße Reaktionsgemisch nach eingetretener Auflösung durch Aufgießen auf Eis, so erhält man bei der Aufarbeitung den Monojodresorcin-dimethyläther in einer Ausbeute von 88%. Auch durch Erwärmen mit Ameisensäure ließ sich, wenn auch nicht so glatt, die gleiche Umwandlung des Dijodresorcin-dimethyläthers in die Monojodverbindung bewirken. Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, daß eine Jodierung des Resorcindimethyläthers durch elementares Jod unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht eintritt.

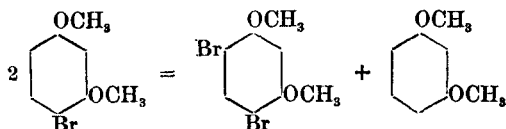
Daß es sich bei den vorstehend beschriebenen Wanderungen von Jodaten in Wirklichkeit um wahre intermolekular verlaufende Jodierungen handelt, geht auch daraus hervor, daß

man mit Hilfe des Monojodresorcin-dimethyläthers in Gegenwart genannter Katalysatoren andere Verbindungen jodieren kann. So erhält man bei der Einwirkung von Monojodresorcin-dimethyläther auf Anisol in Gegenwart von Trichloressigsäure oder Borfluorid p- und o-(?)-Jodanisol neben Resorcindimethyläther:



In ähnlicher Weise ließ sich, wenn auch nicht so glatt,^{*} Phenol mit Monojodresorcin-dimethyläther in Gegenwart von Borfluorid in o-Jodphenol überführen¹⁾.

Weniger leicht als beim 4-Jodresorcin-dimethyläther erfolgt die analoge Umwandlung des 4-Bromresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther



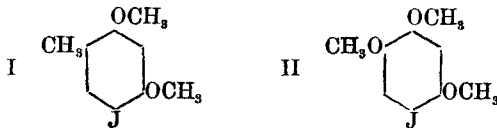
Borfluoridätherat bewirkt diese Umlagerung bei Zimmertemperatur nicht. Wohl aber tritt sie leicht ein, wenn man in die Lösung des Monobromresorcin-dimethyläthers in Borfluoridätherat Borfluorid einleitet. Schon während des Einleitens beginnt die Ausscheidung des schwerlöslichen Dibromresorcin-dimethyläthers; die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 55%.

Noch wesentlich schwieriger erfolgt die Umlagerung des 4-Chlorresorcin-dimethyläthers. Hier muß die Lösung desselben in Borfluoridätherat mit Borfluorid gesättigt und längere Zeit im Einschlußrohr auf 135° erhitzt werden, um

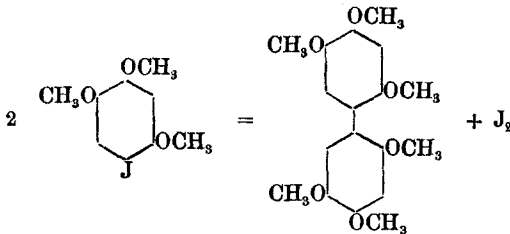
¹⁾ Eine ähnliche Bromierung von Benzol mit Hilfe von Tribromphenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschreiben bereits Kohn und Müller, *Mh. Chem.* **30**, 407 (1909); vgl. auch Roux, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **19**, Ref. 441 (1886) und D.R.P. 261270 (*Friedl.* **11**, 558).

die Umwandlung desselben in ein Gemisch von 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther zu bewirken.

Ein besonderes Interesse besaß die Untersuchung solcher Derivate des 4-Jodresorcin-dimethyläthers, in denen das Wasserstoffatom in der 6-Stellung, die bei der Umlagerung durch das wandernde Jodatome eingenommen wird, durch andere, nicht abspaltbare Gruppen ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind der 4-Jodkresorcin-dimethyläther (I) und der 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther (II):



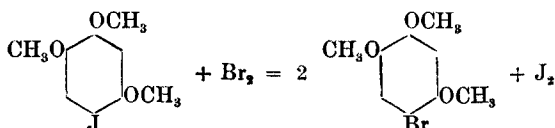
Die Versuche mit dem 4-Jodkresorcin-dimethyläther führten bisher nicht zu durchsichtigen Ergebnissen. Dagegen verläuft die Einwirkung von Borfluorid auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther außerordentlich glatt. Beim Auflösen in Borfluoridätherat geht die Substanz schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten unter quantitativer Abspaltung des Jods in 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenyl über, daß in einer Ausbeute von nahezu 100% isoliert werden konnte:



Auch starke organische Säuren, wie Ameisensäure und die halogenierten Essigsäuren bewirken, teils schon bei Zimmertemperatur, teils beim gelinden Erwärmen eine quantitative Jodabspaltung. So ist die Jodabspaltung beim Erhitzen des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers mit einer 4-fach molaren Trichloressigsäure-Tetrachlorkohlenstofflösung auf 70° nach 45 Minuten vollständig, mit Ameisensäure dauert sie bei der gleichen Temperatur etwa 7 Stunden.

Auch ohne Katalysator erfolgt bei höherer Temperatur die Jodabspaltung unter Bildung des Hexamethoxydiphenyls, z. B. beim Kochen des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers in Dekalinlösung. Die abgespaltene Jodmenge betrug nach 3 Stunden 20% der berechneten Menge; eine äquivalente Menge Hexamethoxydiphenyl wurde isoliert.

Bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther entsteht in glatter Reaktion unter Verdrängung des Jods durch Brom der 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther:



Dagegen ließ sich ein analoger Ersatz des Jods durch Chlor bisher nicht erzielen. Es entstand lediglich unter Jodabspaltung das Hexamethoxy-diphenyl.

Auffallenderweise gelingt es nicht, mit Hilfe des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther andere Verbindungen, z. B. Anisol oder Resorcindimethyläther zu jodieren, vielmehr wird auch in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz selbst ganz geringer Mengen Borfluoridätherat das Jod quantitativ in elementarer Form abgespalten.

Was nun den Mechanismus der Halogenwanderungen anbelangt, so kommt auf Grund der beschriebenen Versuche eine primäre Halogenabspaltung mit nachfolgender Halogenierung eines anderen Moleküls nicht in Frage. Vielmehr handelt es sich um eine direkte Halogenierung mit Hilfe aromatischer Halogenverbindungen, die der Halogenierung mit Stickstoff-Halogenverbindungen, z. B. mit Monochlorharnstoff¹⁾, Dichloramin T²⁾, N-Bromacetamid³⁾ und ähnlichen Substanzen durchaus analog ist. Auch der Bindungszustand der Halogenatome ist bei beiden Klassen von Halogenverbindungen der gleiche. Ebenso wie das Stickstoffatom in den Halogen-

¹⁾ Béhal u. Detoeuf, C. R. 153, 1229 (1911).

²⁾ Pryde u. Soper, J. chem. Soc. London 1931, 1514.

³⁾ Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 51 (1919); 54, 476 (1921).

Stickstoffverbindungen, so ist auch das Kohlenstoffatom in den zur Halogenwanderung neigenden aromatischen Halogenverbindungen das „negative“, das Halogen das „positive“ Atom¹⁾, d. h. das Halogenatom wandert ohne das Elektronenpaar, das es an das Kohlenstoffatom band, also gewissermaßen als Kation. Alle Faktoren, die eine Negativierung des halogentragenden Kohlenstoffatoms, bez. eine Stabilisierung seines Oktetts bewirken, begünstigen die Halogenwanderung. Dies erfolgt einmal durch o- oder p-ständige anionide, d. h. Elektronen liefernde Gruppen, wie die NH₂-, OH- oder OCH₃-Gruppe, entsprechend den folgenden, am Beispiel des p-Jodanisols wiedergegebenen elektromeren Grenzzuständen²⁾



so dann auch unter dem Einfluß der angewandten Katalysatoren. Dieselben gehören sämtlich zu den stark polaren bez. leicht polarisierbaren Verbindungen, die durch ihre polarisierende Wirkung die Ausbildung der polaren, d. h. ein unverbundenes Elektronenpaar aufweisenden Form der Kohlenstoffdoppelbindung begünstigen. Der Vorgang der Halogenwanderung läßt sich daher durch das folgende allgemeine Schema wiedergeben:

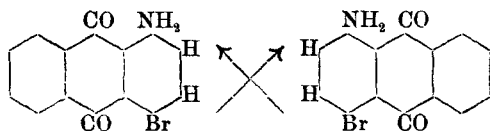


Das „positive“ Halogenatom tauscht seinen Platz mit dem „positiven“ Wasserstoffatom. Ob es sich bei den Halogen-

¹⁾ Vgl. auch Nicolet und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2081 (1921); **49**, 1796—1810 (1927).

²⁾ Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, 1938, 89. Die Alkylgruppen erhöhen, da sie eine geringere Elektronenaffinität besitzen als das Wasserstoffatom, verglichen mit diesem also elektronenabstoßend wirken, die Elektronendichte an sämtlichen C-Atomen des Benzolkerns. Ihre Wirkung ist erheblich schwächer als diejenige der anionoiden Gruppen. Das 4-Jod-m-xylole konnte dabei nur unter sehr energischen Bedingungen (mehrtägige Behandlung mit Aluminiumchlorid) und mit sehr mäßigen Ausbeuten in 4,6-Dijod-m-xylole übergeführt werden; vgl. Robinson, Soc. of Dyers and Colourists 1934, 70.

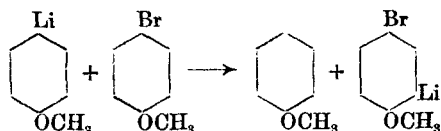
wanderungen im selben Molekül, z. B. bei dem S. 267 erwähnten Übergang des 1-Amido-4-Brom-anthrachinons in das 1-Amido-2-Brom-anthrachinon um einen intramolekularen oder um einen intermolekularen Austausch des Halogen- und Wasserstoffatoms entsprechend dem folgenden Schema



handelt, kann vorerst noch nicht entschieden werden. Die polarisierende Wirkung des „negativen“ Kohlenstoffatoms auf das Halogenatom wächst mit dessen Polarisierbarkeit, d. h. also vom Fluor bis zum Jod. Die Halogenverschiebung erfolgt daher am leichtesten bei den Jodverbindungen, am schwierigsten bei den Fluorverbindungen.

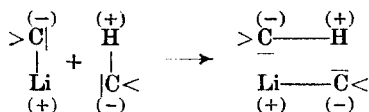
Der positive Charakter der Halogenatome in den zur Halogenwanderung neigenden aromatischen Halogenverbindungen, d. h. ihre Neigung, sich als Halogenkation abzuspalten, äußert sich auch darin, daß sie zu Reaktionen, bei denen das Halogen als Anion austreten muß, nicht oder kaum befähigt sind. So werden z. B. aus dem 4-Jodresorcindimethyläther beim 9-stündigen Erhitzen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge auf 160° nur 7,7% des Jods abgespalten, wobei es noch zweifelhaft ist, ob es sich hierbei um eine wirkliche Umsetzung mit der alkoholischen Lauge oder nur um eine thermische Jodabspaltung handelt.

Ein Gegenstück zu den vorstehend beschriebenen Halogenwanderungen stellt die kürzlich von Wittig und Pockels¹⁾ beobachtete Austauschreaktion zwischen Lithiumarylen und anderen aromatischen Verbindungen dar. So entsteht bei der Einwirkung von p-Lithiumanisol auf p-Bromanisol das Lithiumbromanisol und Anisol:

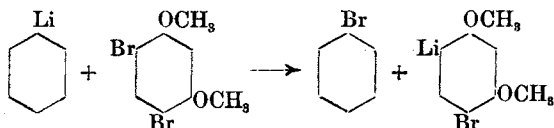


¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1903 (1938); 72, 89, 884 (1939).

Auch hier handelt es sich um eine kationische Austauschreaktion, die ganz analog wie die Halogenwanderungen zu formulieren ist:



Dies zeigt sich besonders deutlich an dem von den gleichen Forschern beobachteten Fall, in dem ein Lithiumatom mit einem Halogenatom seinen Platz wechselt:



Da es sich hierbei um einen Austausch kationischer Atome handelt, die mit ihrem Elektronensextett, d. h. unter Hinterlassung des einen Elektronenpaares, vom Benzolkern abgelöst werden, ist es leicht verständlich, daß ein Zusammentritt der beiden Atome unter Bildung von Lithiumbromid nicht eintreten kann. Die interessante Beobachtung von Wittig ist also eine willkommene Bestätigung der entwickelten Auffassung von dem Mechanismus der Halogenwanderungen bei aromatischen Halogenverbindungen.

Beschreibung der Versuche

Umwandlung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

Der 4-Jodresorcin-dimethyläther wurde nach der Vorschrift von Kauffmann und Kieser¹⁾ durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Resorcindimethyläther dargestellt. Vor der Destillation des Rohprodukts ist das Quecksilberjodid durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit einer konz. Natriumjodidlösung sorgfältig zu entfernen, da dasselbe bei der Siedetemperatur bereits eine teilweise Um-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2334 (1912).

wandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in die Dijodverbindung bewirkt. Wir fanden für den reinen 4-Jodresorcin-dimethyläther den Sdp.₁₄ 163° und den Schmp. 42°. Der Äther ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten aus 85%₀-igem Methylalkohol umkrystallisiert.

Wir geben nachstehend eine Reihe typischer Umwandlungen des 4-Jodresorcin-dimethyläthers in den 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren. Die Aufarbeitung der Versuche geschah folgendermaßen: Man filtriert von dem schwerlöslichen Dijodresorcin-dimethyläther ab, zerstört im Filtrat den Katalysator durch Behandlung mit Eis und Sodalösung und nimmt den entstandenen Resorcindimethyläther und die unveränderte Monojodverbindung in Äther auf. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum fraktioniert, wobei man als Destillationsrückstand meist noch etwas Dijodresorcin-dimethyläther erhält, der im Resorcindimethyläther gelöst geblieben war.

Der 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In der Wärme löst er sich in Äthylenchlorid und Acetylentetrachlorid, weniger leicht in Methylchlorid. Aus Äthylenchlorid erhält man gut ausgebildete Würfel vom Schmp. 200—202°¹⁾.

37,55 mg Subst.: 12,05 ccm n/10-Thiosulfat. — 147,04 mg Subst.: 178,63 mg AgJ.

C₈H₈O₄J₂ Ber. OCH₃ 16,05 J 65,10 Gef. OCH₃ 16,05 J 65,67

1. 10 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden mit 20 ccm Borfluorid-ätherat übergossen und 18 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Umwandlung in die schwerlösliche Dijodverbindung erfolgt so rasch, daß eine vollständige Auflösung der Monojodverbindung nicht eintritt. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 5,8 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther vom Schmp. 200° = 80%₀ d. Th., 2,9 g Resorcindimethyläther vom Sdp.₁₆ 85° bis 105°.

¹⁾ H. Lund, J. Amer. chem. Soc. 49, 1348 (1927).

Bei zwei weiteren analog durchgeführten Versuchen betrug die Ausbeute an Dijodresorcin-dimethyläther 85 bzw. 91% d. Th.

Bei diesen Versuchen färbt sich das Reaktionsgemisch infolge eintretender Jodabspaltung schwach rötlich. Verdünnt man das Borfluoridätherat mit dem gleichen Volumen Äther, so erfolgt die Umwandlung der Monojodverbindung in die Dijodverbindung zwar erheblich langsamer, vollzieht sich jedoch ohne erkennbare Jodabspaltung.

1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 1,5 ccm Äther gelöst und mit 1,5 ccm Borfluoridätherat versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Dijodverbindung. Noch nach 20 Minuten ist die Lösung vollkommen farblos. Durch Abfiltrieren wurden 0,2 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther vom Schmp. 195—196° erhalten.

2. 5 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 12,5 ccm Äther gelöst, mit 0,08 ccm Titan-tetrachlorid versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten: 1,9 g Dijodresorcin-dimethyläther = 50% d. Th.

3. 1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 2,5 ccm Äther gelöst, mit einer Auflösung von 0,35 g Aluminiumchlorid in 5 ccm Äther versetzt und 11 Tage stehen gelassen. Erhalten: 0,45 g Dijodresorcin-dimethyläther = 61% d. Th.

4. 2 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und 20 Minuten auf 96° erwärmt. Erhalten: 0,7 g Dijodresorcin-dimethyläther = 48% d. Th.

5. 10 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, in 25 ccm 10%-iger ätherischer Salzsäure gelöst, ergaben nach achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur: 3,1 g Dijodresorcin-dimethyläther = 42% d. Th. und 1,2 g Resorcindimethyläther; 5 g Monojodverbindung wurden zurückgewonnen.

6. 1 g 4-Jodresorcin-dimethyläther werden in einer gesättigten Lösung von Chlorcymolsulfosäure in Eisessig gelöst und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten: 0,53 g Dijodresorcin-dimethyläther = 73% der Theorie.

7. Etwa 0,5 g Phosphorpentoxyd werden i. V. auf die Außenwand eines wassergekühlten Reagenzglases sublimiert und das Rohr unter sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit in eine Lösung von 2 g 4-Jodresorcin-dimethyläther in 5 ccm Benzol eingetaucht. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 15 Stunden beginnt die Abscheidung der Dijodverbindung. Bei der Aufarbeitung nach 14 Tagen wurden 0,8 g Dijodresorcin - dimethyläther = 54 % d. Th. erhalten.

Umsetzung des 4,6-Dijodresorcin-dimethyläthers mit Resorcin- dimethyläther zum 4-Jodresorcindimethyläther

a) 3 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther werden mit einer Auflösung von 3 g Trichloressigsäure in 10 g Resorcindimethyläther 5 Stunden auf 120° erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Man zersetzt das Reaktionsgemisch, ohne es abkühlen zu lassen, durch Aufgießen auf Eis, nimmt mit Äther auf, trocknet und destilliert im Vakuum. Erhalten: 3,5 g 4-Jodresorcin-dimethyläther = 88 % d. Th.; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus 85 %-igem Methylalkohol 40°.

b) 10 g 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther wurden mit 18 g Resorcindimethyläther und 50 ccm Ameisensäure 2 Stunden auf 90—95° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und lieferte 1,6 g Monojodresorcin-dimethyläther = 10 % d. Th.

Umsetzung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers mit Anisol zu p- und o(?)-Jodanisol und Resorcindimethyläther

20 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, 100 ccm Anisol und 20,7 g Trichloressigsäure werden 9 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf sofort mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung versetzt und ausgeäthert. Die im Verlaufe der Reaktion abgespaltene Jodmenge entsprach 0,2 ccm n/10-Thiosulfat. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ergab nach wiederholtem Fraktionieren:

86,3 g Anisol, Sdp.₁₄ 50°,
 7,7 g o- und p-Jodanisol, Sdp.₁₂₋₁₄ 105—150°,
 4,6 g Resorcindimethyläther, Sdp.₁₂ 98—105°,
 0,6 g Monojodresorcin-dimethyläther, Schmp. 37—39°.
 1,5 g Dijodresorcin-dimethyläther, Schmp. 190—195°.

Durch nochmaliges Fraktionieren der Jodanisolfraktion und Abzentrifugieren wurden erhalten:

4,4 g p-Jodanisol, Schmp. 49—51¹⁾,
 1,8 g eines Öles, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus o-Jodanisol bestand (Jodgehalt 41,1 %, ber. 54,3 %).

Analyse des p-Jodanisols: 0,1724 g Subst.: 0,17382 g AgJ.

C₇H₇OJ Ber. J 54,3 Gef. J 54,5

Umsetzung des 4-Jodresorcin-dimethyläthers mit Phenol zu o-Jodphenol und Resorcindimethyläther

Eine Mischung von 20 g 4-Jodresorcin-dimethyläther, 78 g Phenol, 100 ccm Chloroform und etwa 8 g Borfluorid läßt man 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und Natriumacetatlösung, trennt die Chloroformlösung ab und schüttelt die phenolischen Bestandteile mit Alkali aus. Die Chloroformlösung ergab bei der Destillation 6,5 g Resorcindimethyläther (ber. OCH₃ 44,0, gef. 44,5). Aus der alkalischen Lösung wurden die phenolischen Bestandteile in der üblichen Weise isoliert und ergaben 1 g einer Fraktion vom Sdp.₁₂ 90—100°, die beim Abkühlen größtenteils krystallisierte. Nach dem Abpressen auf Ton erwiesen sich die Krystalle durch ihren Schmp. 40—41°, den charakteristischen Geruch und die Analyse als o-Jodphenol²⁾.

0,10374 g Subst.: 0,1124 g AgJ.

C₆H₅OJ Ber. J 57,7 Gef. J 58,6

Umwandlung des

4-Bromresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

8 g 4-Bromresorcin-dimethyläther [Sdp.₁₅ 153—155°, Schmp. 25—26°³⁾] werden in 6 ccm Borfluoridätherat gelöst

¹⁾ Reverdin, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1000 (1896).

²⁾ Noeltig u. Wrzesinski, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 820 (1875).

³⁾ Wittig, Dröge u. Pöckels, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1903 (1938).

und unter Eiskühlung 70 Minuten lang Borfluorid eingeleitet. Dabei beginnt bereits nach wenigen Minuten die Abscheidung des schwerlöslichen 4,6-Dibromresorcin-dimethyläthers in Form farbloser Krystalle. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Sodalösung zersetzt, die Krystalle abfiltriert (3,5 g) und die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers der Destillation unterworfen. Hierbei wurden 1,1 g Resorcindimethyläther vom Sdp.₁₅ 99° erhalten. Aus dem Destillationsrückstand gewinnt man noch 0,45 g Dibromresorcin-dimethyläther, so daß die Gesamtausbeute an dieser Verbindung 4 g = 73 % d. Th. beträgt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äther 140—141°¹⁾.

0,0156 g Subst.: 0,02512 g CO₂, 0,00621 g H₂O.

C₈H₈O₂Br₂ Ber. C 44,24 H 4,18 Gef. C 44,09 H 4,45

Umwandlung des 4-Chlorresorcin-dimethyläthers in 4,6-Dichlor- resorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther

In eine Auflösung von 4-Chlorresorcin-dimethyläther [Siedepunkt₁₆ 132°, Literaturangabe Sdp.₁₆ 135—137°²⁾], die sich in einem Bombenrohr befindet, leitet man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei — 70° Borfluorid ein. Hierbei entsteht eine sehr labile Molekülverbindung im Molverhältnis 1:1. Das Rohr wird nach dem Zuschmelzen 55 Minuten auf 132—139° erhitzt, wobei Temperatur und Erhitzungsdauer genau eingehalten werden müssen, da sonst leicht völlige Verharzung eintritt. Der Rohrinhalt wird mit Eis und Sodalösung zersetzt, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen durch eine 15 cm hohe Säule von Aluminiumoxyd, die mit 3 cm Tierkohle überschichtet ist, filtriert. Das Filtrat lieferte nach dem Abdampfen des Äthers bei der Destillation 3,5 g 4,6-Dichlorresorcin-dimethyläther vom Sdp._{0,15} 100—110° in Form eines rasch erstarrenden Öls. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 112—113°, Literaturangabe³⁾ 116—117° bzw. 118°.

¹⁾ Lock u. Nottes, C. 1926, II 1533.

²⁾ v. Auwers u. Pohl, Liebigs Ann. Chem. 405, 278 (1914).

³⁾ Dieselben, a. a. O. S. 279; Moore, Day u. Suter, J. Amer. chem. Soc. 56, 2458 (1934).

0,016 g Subst.: 0,02773 g CO₂ und 0,00592 g H₂O.

C₈H₈O₂Cl₂ Ber. C 46,39 H 3,9 Gef. 47,3 H 4,1

Der nebenher entstandene Resorcindimethyläther wurde in diesem Falle nur durch den charakteristischen Geruch nachgewiesen.

Umwandlung des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther in 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenyl

Die Darstellung des 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers erfolgte analog derjenigen des 4-Jodresorcin-dimethyläthers. In eine Lösung von 168 g Oxyhydrochinon-trimethyläther¹⁾ in 250 ccm Methylalkohol trägt man portionsweise abwechselnd 254 g Jod und 210 g Quecksilberoxyd ein. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von A-Kohle und etwas Kupferpulver. Der 5-Oxyhydrochinon-trimethyläther bildet farblose Krystalle vom Schmp. 70—71°; er löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, in der Hitze auch in Alkohol und Eisessig.

122,6 mg Subst.: 95,59 mg AgJ.

C₉H₁₁O₃J Ber. J 43,18 Gef. J 43,13

5,84 g 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther ($\frac{2}{100}$ Mol) werden mit 10 ccm Borfluoridätherat übergossen und 5 Minuten im verschlossenen Kolben geschüttelt. Das Jod scheidet sich fast sofort in Form schwarzer Krystalle ab. Eine Jodtitration ergab 2,34 g Jod entsprechend 95% der theoretisch berechneten Menge. Die nach der Entfernung des Jods erhaltenen farblosen Krystalle werden abgesaugt, mit Sodalösung gewaschen und in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren 3,3 g 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenyl, entsprechend 100% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 176—177°, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe²⁾. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe, die beim Verdünnen in Grün umschlägt und schließlich ganz verschwindet.

¹⁾ Bargellini, Gazz. chim. ital. 41, II, 35.

²⁾ Schüler, Arch. d. Pharm. 245, 263.

Ebenso wie Borfluorid bewirken starke organische Säuren die Jodabspaltung aus dem Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther. Mit Eisessig erfolgt sie bei 100° nicht, wohl aber mit Ameisensäure und den halogenierten Essigsäuren.

1. 1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in 100 ccm Ameisensäure gelöst und in Portionen von je 10 ccm in verschlossenen Röhrchen auf 75° erhitzt. Die Jodabspaltung betrug nach 1 Stunde 60, nach 2 Stunden 73, nach 4 Stunden 86 und nach 7 Stunden 96% .

2. 1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in einer Mischung von 100 g Trichloressigsäure und 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Jodabspaltung setzt schon bei Zimmertemperatur ein. Sie betrug nach 5 Stunden etwa 30% . Beim Erhitzen auf 70° war die Jodabspaltung nach 45 Minuten praktisch vollständig.

Auch ohne Katalysator erfolgt die Jodabspaltung aus dem Oxyhydrochinon-trimethyläther beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln.

1,47 g Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wurden in 1,6 ccm Dekalin gelöst und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die abgespaltene Jodmenge betrug 20% der theoretisch berechneten Menge. Bei der Aufarbeitung der Dekalinlösung wurden 0,2 g eines noch nicht ganz reinen Hexamethoxydiphenyls vom Schmp. $170-172^{\circ}$ erhalten.

Einwirkung von Brom und Chlor auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther

2,96 g 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther ($\frac{1}{100}$ Mol. werden in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 100 ccm einer n/10-Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt. Die Abscheidung von Jod beginnt sofort. Nach 80 Minuten wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Jod nach Zusatz von Jodkalium titriert; Verbrauch 101,7 ccm n/10-Thio-sulfat. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man 2,3 g 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther vom Schmp. $46-48^{\circ}$, entsprechend 93% d. Th. Das nach dem Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid erhaltene

reine Produkt zeigt den Schmp. 54—55° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹⁾.

Bei der Einwirkung einer Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösung auf den 5-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther wird gleichfalls sofort Jod ausgeschieden. Das Chlor verschwindet jedoch hierbei nur zum Teil. Als Reaktionsprodukt konnte lediglich Hexamethoxydiphenyl in einer Ausbeute von 67% d. Th. isoliert werden.

¹⁾ Fabinyi u. Szeki, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2680 (1910).